



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 셰일 및 사암의 스웰링  
및 역학적 성질 변화에 관한 연구

**Changes in swelling and mechanical properties of shale and  
sandstone after reacted with supercritical CO<sub>2</sub>**

2012년 8월

서울대학교 대학원

에너지시스템공학부

최 채 순

초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 셰일 및 사암의 스웰링  
및 역학적 성질 변화에 관한 연구

**Changes in swelling and mechanical properties of shale and  
sandstone after reacted with supercritical CO<sub>2</sub>**

지도교수    송 재 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2012년 8월

서울대학교 대학원

에너지시스템공학부

최 채 순

최채순의 공학석사 학위论문을 인준함

2012년 8월

위 원 장    전 석 원    (인)

부위원장    송 재 준    (인)

위 원    민 기 복    (인)

## 초 록

CO<sub>2</sub> 저장에 따른 암반 물성의 변화 분석은 지중저장소 정밀 모니터링을 위해 필수적인 요소로서 이에 대한 다양한 각도의 실험 수행과 모델링이 요구된다. 하지만 국내의 경우는 대부분 모델링 연구에 집중되고 있으며, 수치모델에서 필요로 하는 입력자료 대부분이 문헌에 기반한 가정치를 사용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 실험실 규모의 CO<sub>2</sub> 주입 환경을 모사하는 기술을 고안하고, 초임계 CO<sub>2</sub> 와 반응하는 저류층 암반의 거동 분석을 위해 암석 시료를 이용한 역학적 물성 변화 위주의 실험실 시험을 실시하였다. 실험 대상은 저류층 내에서 덮개암 및 저장층 역할을 하는 셰일 및 사암으로 하였으며, 실제 저장층 조건을 고려하여 염수의 유무에 의한 영향을 분석하고자 세가지 경우의 주입환경 (초임계CO<sub>2</sub>-암석, 초임계CO<sub>2</sub>-물-암석, 초임계CO<sub>2</sub>-염수(IM)-암석)을 모사하여 그 영향을 분석하였다. 그리고 같은 온도 조건 하에 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되지 않은 물과 염수에도 암석을 2주간 반응 시켜 초임계 CO<sub>2</sub>가 암석의 물성 변화에 미치는 정도를 명확히 파악하고자 하였다.

먼저 층간 결합력이 약해 팽창성이 높은 것으로 보고된 셰일 내 점토 광물의 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 팽창을 검토하고자 하였다. 미세한 변위 측정을 위해 암석의 편평도 시험법을 응용하여 셰일과 사암 시험편의 변위를 측정하였다.

반응 전 후의 변형 거동 과 물성 변화 관찰을 위해 파괴 강도 및 비파괴 분석 실험을 실시하였다. 단축압축실험 결과 분석을 위해 균열단힘, 균열개시, 불안정한 균열 성장 구간을 찾아서 검토하였으며, 선형탄성 구간

에서의 탄성계수 및 포아송비를 비교 분석하였다. 그리고 비 파괴 시험 중 X-ray 단층 촬영 및 탄성과 속도 측정 실험을 통하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 내부 공극 구조 및 공극률 변화를 살펴 보았다.

본 연구의 결과는 저류층 내 주입된 CO<sub>2</sub>의 장기적인 저장 기작 메커니즘과 지중저장 능력 및 안정성에 영향을 미치는 주요변수들의 상호관계를 규명하는데 기초적인 자료들로 활용될 수 있을 것이다.

주요어: 이산화탄소 포집 및 저장(CCS), 실내실험, 초임계 CO<sub>2</sub>, 암석물성, 팽창성

학 번: 2010-23348

# 목 차

List of Tables.....	v
List of Figure.....	vii
1. 서론 .....	11
2. 기초이론 및 연구현황.....	14
2.1 기본배경 .....	14
2.1.1 초임계 CO <sub>2</sub> 의 성질 .....	14
2.1.2 지중 격리 메커니즘 .....	17
2.2 CO <sub>2</sub> 지중저장을 위한 주요 파라미터 .....	19
2.2.1 공극률(porosity) .....	19
2.2.2 투과계수(permeability coefficient).....	21
2.2.3 상대 투과율(relative permeability).....	23
2.2.4 모세관압(capillary pressure) .....	25
2.3 CO <sub>2</sub> 지중저장을 위한 실내실험 연구사례 .....	26
2.3.1 실내실험의 목적 및 분류 .....	26
2.3.2 암석 광물 용해 및 변화 분석 사례 .....	28
2.3.3 암석의 역학적 성질 변화 연구 사례.....	33
2.4 기존 연구 분석을 통한 실험계획 및 방법 설정 .....	38
3. 초임계 CO <sub>2</sub> 와 암석 반응 실험 고안.....	46
3.1 실험 기기 .....	46
3.2 고온고압반응기 내 CO <sub>2</sub> 주입량의 결정 .....	48
3.3 온도-압력 조건에서 CO <sub>2</sub> 의 상 변화 및 열역학적 성질.....	51
4. 초임계 CO <sub>2</sub> 에 의한 암석의 팽창성 분석 .....	58
4.1 기본배경 .....	58
4.2 암석 팽창변위 측정 방법.....	61
4.3 실험 결과 비교 및 분석.....	63
4.3.1 물, 염수 반응에 의한 변위.....	63
4.3.2 초임계 CO <sub>2</sub> 반응에 의한 변위.....	67

4.3.3 물-초임계 CO <sub>2</sub> 반응에 의한 변위.....	69
4.3.4 염수-초임계 CO <sub>2</sub> 반응에 의한 변위 .....	71
4.4 요약 및 고찰 .....	73
5. 초임계 CO <sub>2</sub> 반응 전 후의 암석 물성 변화 분석 .....	76
5.1 단축압축실험 .....	76
5.1.1 실험 방법 .....	76
5.1.2 물성 변화 분석 방법 .....	77
5.1.3 실험 결과 .....	81
5.2 삼축압축실험 .....	102
5.2.1 실험 방법 .....	102
5.2.2 폐쇄형 해 공식의 적용 .....	104
5.2.2 실험 결과 .....	106
5.3 X-선 단층 촬영 .....	113
5.3.1 실험의 기본 원리 .....	113
5.3.2 실험 방법 .....	114
5.3.3 실험 결과 .....	115
5.4 탄성과 속도 측정.....	123
5.5 요약 및 고찰 .....	127
5.5.1 파괴 실험 .....	127
5.5.2 비파괴 실험 .....	135
6. 결론 .....	137
참고문헌 .....	141
Appendix A. Equation of State Prediction of Carbon Dioxide Properties (E-On UK & DECC).....	147
Appendix B. Swelling displacement of shale in different reaction conditions.....	154

## List of Tables

Table 2.1 The measuring properties from the tests according to the reaction condition .	42
Table 2.2 Test list of dry or reacted specimens (to be continued) .....	43
Table 2.2 Test list of dry or reacted specimens (to be continued) .....	44
Table 2.2 Test list of dry or reacted specimens (continued) .....	45
Table 3.1 van der Waals coefficient for different gases.....	50
Table 3.2 Supercritical CO <sub>2</sub> properties calculated by Peng-Robinson EoS.....	57
Table 4.1 Mineral composition of shale and sandstone by X-ray diffraction (semi-quantitative).....	60
Table 4.2 Before and after the mean height of the shale & sandstone reacted with H <sub>2</sub> O or brine.....	64
Table 4.3 Before and after the mean height of the shale & sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> .....	67
Table 4.4 Before and after the mean height of the shale & sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O .....	69
Table 4.5 Before and after the mean height of the shale & sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> +Brine.....	71
Table 5.1 Raw data of the uniaxial compression test for shale ( to be continued) .....	82
Table 5.1 Raw data of the uniaxial compression test for shale (continued) .....	83
Table 5.2 Normalized values of stress threshold levels on stress-strain curve for shale.....	83
Table 5.3 Axial and lateral strains, corresponding to the stages of crack development, normalized with respect to maximum strains recorded at failure (shale).....	91
Table 5.4 Elastic modulus and Poisson's ratio of non-reacted and reacted shale.....	92
Table 5.5 Raw data of the uniaxial compression test for sandstone .....	94
Table 5.6 Normalized values of stress threshold levels on stress-strain curve for sandstone....	95
Table 5.7 Axial and lateral strains, corresponding to the stages of crack development, normalized with respect to maximum strains recorded at failure (sandstone).....	95
Table 5.8 Elastic modulus and Poisson's ratio of non-reacted and reacted sandstone ..	101
Table 5.9 Closed-form solution for linear, parabolic and hyperbolic of two Mohr circle(Pincus, 2000).....	105
Table 5.10 Triaxial tests of dry-rock and reacted rock .....	106



Table 5.11 The coordinates of the contact of points (sandstone).....	107
Table 5.12 The coordinates of the contact of points (shale).....	109
Table 5.13 The specifications of SkyScan 1173 high-energy micro-CT .....	115
Table 5.14 Classification of porosity according to the criteria value of the grayscale index.....	120
Table 5.15 2D cross-section image for pore space in specimen (to be continued).....	121
Table 5.15 2D cross-section image for pore space in specimen (continued).....	122
Table 5.16 Elastic wave velocity changes of shale.....	127
Table 5.17 Elastic wave velocity changes of sandstone .....	127
Table A.1 CO <sub>2</sub> Density calculated by Peng Robinson EoS ( kg / m <sup>3</sup> ).....	147
Table A.2 CO <sub>2</sub> Heat capacity by Peng Robinson EoS ( kJ/kgK ).....	148
Table A.3 CO <sub>2</sub> Enthalpy calculated by Peng Robinson EoS ( kJ/kg ).....	149
Table A.4 CO <sub>2</sub> Entropy calculated by Peng Robinson EoS ( kJ/kg ) .....	150
Table A.5 CO <sub>2</sub> Compressibility calculated by Peng Robinson EoS ( N/A ).....	151
Table A.6 CO <sub>2</sub> Viscosity calculated by Peng Robinson EoS ( cP ).....	152
Table A.7 CO <sub>2</sub> Speed of Sound Calculated by Peng Robinson EoS ( m/s ).....	153
Table B.1 Swelling displacement of shale reacted with pure water, brine and supercritical CO <sub>2</sub> .....	154
Table B.2 Swelling displacement of shale reacted with water-supercritical CO <sub>2</sub> and brine- supercritical CO <sub>2</sub> .....	155

## List of Figure

Figure 2.1 Phase change of CO <sub>2</sub> according to the temperature and pressure (김형목 등, 2008) .....	15
Figure 2.2 Phase diagram for CO <sub>2</sub> with gas, liquid, and supercritical regions superimposed on isopleths of density and two PT paths (Wilson et al., 2007) ...	16
Figure 2.3 Density and viscosity of CO <sub>2</sub> as a function of depth for two different PT paths (Wilson et al., 2007) .....	16
Figure 2.4 CO <sub>2</sub> storage mechanism (a. structural trapping; b. residual trapping; c. solubility trapping; d. mineral trapping) (왕수균, 2009) .....	19
Figure 2.5 Porosity-depth relationships from 828 samples of Mount Simon sandstone in the Illinois Basin (Medina et al., 2008) .....	20
Figure 2.6 $k$ (permeability) vs $\phi$ (porosity) for the Mount Simon Sandstone (Medina et al., 2008).....	22
Figure 2.7 Permeability measurement model: 1) calibrated vessel; 2) tube; 3) measurement head; 4) material; 5) stopcock (A.N. Ivanov et al., 2000) .....	22
Figure 2.8 Schematic drawing of a steady state set up (left) and an unsteady state experiment (right) (Muller, 2011).....	24
Figure 2.9 Pore radius distribution of (a) a nontreated sample, (b) a sample treated at 50 °C for 30 days (Okamoto et al., 2005).....	29
Figure 2.10 Formation of dissolution pits and secondary mineral phases on phlogopite surfaces after reaction with scCO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O (g) for different times. Image A, B and CC are in height mode. The insets in the left bottom corner of A and B are the corresponding phase mode images for A and B; image D is the corresponding phase mode image for C (Shao et al., 2011b).....	31
Figure 2.11 SEM image for the mineral surface change resulting from the supercritical CO <sub>2</sub> -groundwater-mineral reaction experiment (Ko et al., 2011) .....	32
Figure 2.12 Estimated effective stress coefficients for failure processes (Zhou et al., 2009) .....	34
Figure 2.13 Creep strains for water-saturated and CO <sub>2</sub> -injected specimens (Okikawa et al., 2008).....	35
Figure 2.14 X-ray computed tomography (CT) profiles and images of samples before	

and after deformation (Guen et al., 2007) .....	37
Figure 2.15 Schematic diagram of high pressure-temperature reactor (Ketzer et al., 2009) .....	39
Figure 2.16 Schematic diagram of potential CO <sub>2</sub> -saline water-rock interaction in CCS (Shao et al., 2011b).....	40
Figure 2.17 A schematic of the experimental system for the interaction of CO <sub>2</sub> and brine (Shao et al., 2011a).....	41
Figure 3.1 A view of high pressure-temperature reactor of 30L in volume.....	46
Figure 3.2 Schematic diagram of the high temperature & pressure reactor .....	47
Figure 3.3 Correlation between temperatures and pressure of CO <sub>2</sub> in the reactor chamber .....	51
Figure 3.4 Variation of CO <sub>2</sub> density as a function of temperature and pressure (Bachu, 2003) .....	52
Figure 3.5 Variation of CO <sub>2</sub> viscosity as a function of temperature and pressure (Bachu, 2003) .....	53
Figure 3.6 Variation of CO <sub>2</sub> heat capacity as a function of temperature and pressure (허철과 강성길, 2008). .....	53
Figure 3.7 Theoretical CO <sub>2</sub> phase envelope and CO <sub>2</sub> phase change process in the reactor .....	55
Figure 4.1 SEM pictures of the carbonate-rich shale showing calcite crystal evolution and precipitation of secondary clay minerals (smectite). (A) calcite crystal before reaction, (B) calcite crystal (larger) after 2 weeks of reaction, (C) re-precipitation of smaller (finer) calcite with clay minerals after 5 weeks, (D) calcite crystal growth with clay minerals after 5 weeks (Alemu et al., 2011).....	59
Figure 4.2 XRD plot of oriented clay fraction of the carbonate-rich shale. (A) un-reacted material, (B) after 5 weeks reacting with CO <sub>2</sub> -brine showing the formation of expanding clay (smectite) at 14.3 Å (Alemu et al., 2011) .....	59
Figure 4.3 Marked points to measure the swelling displacement.....	62
Figure 4.4 Swelling displacement measurement with dial gauge .....	62
Figure 4.5 Measured displacements of shale and sandstone reacted with H <sub>2</sub> O at the points on the Plane 1 .....	65
Figure 4.6 Measured displacements of shale and sandstone reacted with brine (1M) at the points on the Plane 1 .....	66

Figure 4.7 Measured displacements of shale and sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> at the points on the Plane 1 .....	68
Figure 4.8 Measured displacements of shale and sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O at the points on the Plane 1 .....	70
Figure 4.9 Measured displacements of shale and sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O at the points on the Plane 1 .....	72
Figure 4.10 Swelling displacement of shale in different reaction condition .....	73
Figure 4.11 The phlogopite surface change after reaction in scCO <sub>2</sub> -water and in scCO <sub>2</sub> -1M NaCl. The cartoons at the left corner of B and C height cross-section panels illustrate the phlogopite layer swelling (Shao et al., 2011b) .....	75
Figure 5.1 Uniaxial compression test machine.....	77
Figure 5.2 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of Dry-Shale.....	79
Figure 5.3 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of Dry- Sandstone .....	80
Figure 5.4 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with H <sub>2</sub> O .....	84
Figure 5.5 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with Brine .....	85
Figure 5.6 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with scCO <sub>2</sub> .....	86
Figure 5.7 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with H <sub>2</sub> O + scCO <sub>2</sub> .....	87
Figure 5.8 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with Brine+ scCO <sub>2</sub> .....	88
Figure 5.9 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with H <sub>2</sub> O.....	96
Figure 5.10 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with Brine.....	97
Figure 5.11 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with scCO <sub>2</sub> .....	98
Figure 5.12 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with H <sub>2</sub> O + scCO <sub>2</sub> .....	99

Figure 5.13 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with Brine + $\text{scCO}_2$ .....	100
Figure 5.14 Hydraulic pump & Hoek cell for tri-axial test .....	103
Figure 5.15 A general view of the tri-axial test .....	103
Figure 5.16 Some of the notation used in closed form analysis (Pincus, 2000).....	104
Figure 5.17 Closed form segments 1-2 and 2 -3(Pincus, 2000) .....	105
Figure 5.18 Mohr-Coulomb envelope of dry and reacted shale (Group 1). .....	110
Figure 5.19 Mohr-Coulomb envelope of dry and reacted shale (Group 2). .....	111
Figure 5.20 Mohr-Coulomb envelope of dry and reacted sandstone.....	112
Figure 5.21 The specimens for X-ray computed tomography .....	114
Figure 5.22 2D cross-section and 3D images of X-ray computed tomography .....	116
Figure 5.23 The CT number frequency distribution of the shale and sandstone .....	117
Figure 5.24 The Grayscale index cumulative frequency distribution of the shale and sandstone (0-255 section).....	117
Figure 5.25 The Grayscale index cumulative frequency distribution of the shale and sandstone (0-60 section).....	118
Figure 5.26 The change of the Grayscale index cumulative frequency distribution of the non-reaction and reaction specimen .....	119
Figure 5.27 Elastic wave velocity of shale according to the reaction condition .....	125
Figure 5.28 Elastic wave velocity of sandstone according to the reaction condition....	126
Figure 5.29 Stress level changes on stress-volumetric strain curve for shale & sandstone .....	129
Figure 5.30 Percentage of total strains associated with each stage of crack development of shale .....	131
Figure 5.31 Percentage of total strains associated with each stage of crack development of sandstone.....	132
Figure 5.32 Tangential Young's modulus changes on elastic region for shale & sandstone .....	133
Figure 5.33 Poisson's ratio changes for shale & sandstone according to the reaction condition.....	134

## 1. 서론

이산화탄소와 같은 온실가스에 의한 지구의 온난화는 생태계를 파괴하고 자원 고갈 및 인류의 건강 등을 위협하는 심각한 환경문제로 지적되고 있다. 국제사회는 이러한 지구 온난화에 대한 범 세계적 대응 방안을 모색하기 위해 1988년 기후 변화에 관한 정부간 패널(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)을 설립하여 기후변화현상의 영향 및 국제적인 대응방안에 관한 체계적인 연구를 추진하고 있다(김준모, 2009). 이의 일환으로 1997년 12월 선진국들의 구체적인 온실가스 감축 목표를 설정한 교토의정서(Kyoto Protocol)를 채택하였으며, 2005년 의정서가 실질적으로 발효됨에 따라 선진국 들은 제1차 공약기간(2008~2012) 동안 1990년 대비 평균 5%이상의 온실가스 감축이 의무화 되었다(김정찬&김태희, 2009). 우리나라는 현재 개발도상국으로 분류되어 교토의정서에 따른 온실가스 감축 의무는 부담하고 있지 않지만, 이산화탄소 배출량 세계 7위(2010년 기준), 최근 10년간 이산화탄소 배출량 증가 속도가 OECD 국가 중 1위인 점을 감안하면 멀지 않은 장래에 이산화탄소 배출량 규제에 적극 동참하길 원하는 국제적인 요구를 수용할 수 밖에 없을 것이다(김준모, 2009).

이러한 온실가스 감축 의무를 이행하기 위한 기술은 크게 에너지효율향상 기술, 온실가스 제어 및 이용 기술, 신 재생 에너지 개발 및 청정에너지 이용기술 및 이산화탄소 포집 및 저장 기술(carbon dioxide capture and storage, CCS)로 나누어진다. 이중에서 철강, 석유화학 및 화력발전 등 에너지 소비가 큰 산업 분야의 비중이 큰 우리나라 같은 경우 기존 화석연료로부터 발생하는 이산화탄소의 배출이 필수 불가결 이라고 보았을 때 이산화탄소 포집 및 저장 기술은 그 중요성이 점차 대두 되고 있다.

이산화탄소 포집 및 저장 기술은 발전소 등에서 발생하는 이산화탄소를 대기 중에 배출하는 대신 이를 포집 하여 지하 심부에 격리하는 기술로서 이산화탄소 배출량의 약 80~90%가 포집 될 수 있는 것으로 알려져 있으며(민기복, 2010) 차후 기후변화를 완화시키는 중요한 현실적 대안으로서 2050년 기준으로 이산화탄소 저감량의 약 20%정도를 담당할 것으로 기대되고 있다(IPCC, 2005).

이산화탄소 포집 및 저장 기술 중에서 이산화탄소를 저장하는 기술로는 해양 저장(ocean storage), 광물탄산염화(mineral carbonation) 및 지중 저장(geological Storage) 등이 있다(IPCC, 2005). 이 중 저장 기술은 지하 심부의 지질 층에 이산화탄소를 효율적으로 주입하기 위한 기술로서 이 때 저장되는 이산화탄소의 성상은 온도 및 압력 조건이 각각 31.1℃, 7.38 MPa인 상태에서 이루어지는 초임계상태(supercritical phase)이다. 초임계상태란 액체와 기체의 구별이 없어지는 상(phase)으로 액체와 같은 밀도에 기체와 같은 점성을 지니기 때문에 저장효율을 증대를 위한 가장 적합한 상태이다. 이러한 조건은 통상의 지온경사와 정수압 등을 고려 했을 때 지하 800m 이하의 심부 지층에서 자연적으로 얻어질 수 있으므로 지중저장은 주로 이 깊이 이하의 지질구조를 대상으로 이루어진다

이와 같은 이산화탄소 지중 저장 방법은 저장위치의 종류에 따라서 다음과 같이 분류할 수 있다. (1) 고갈된 유전 또는 가스전에 저장하는 방법, (2) 유전 또는 가스전에 CO<sub>2</sub>를 주입시켜 석유 및 가스를 증산하는 오일 및 가스 회수 증진 방법, (3) 석탄층에 존재하는 메탄을 회수함과 동시에 CO<sub>2</sub>를 저장하는 석탄층 메탄 생산 증진 방법, (4) 육상 또는 해양의 염대수층에 저장하는 방법이 있다. 이와 같이 지중저장 방식은 이미 석유 및 가스 개발과정에서 확립된 기술을 이용한다는 장점이 있으며, 미국뿐만

아니라 노르웨이, 캐나다 등에서 상업화된 사례가 있는 점은 이산화탄소 지중 저장 기술의 큰 장점이라고 할 수 있다(민기복, 2010).

국외에서는 다국적 자원개발 기업의 주도로 상업용 규모의 지중 저장이 수행되고 있으며, 연구지원을 받은 대학 및 국가 연구소에서는 코어 규모에서 온도, 압력, 주입율 등 실험 조건에 따른 이산화탄소의 거동 특성 및 포획 기작 분석을 위해 실내실험을 통한 기초 연구뿐만 아니라 탐사, 관측 및 수치 모델링을 통한 다양한 학술적 연구를 진행 중이다(오준호 등, 2010).

하지만 국내의 경우는 CO<sub>2</sub> 저장에 대한 연구가 국가연구개발 사업 위주로 비교적 활발하게 진행되고 있는 것에 비해, 상대적으로 대학에서의 기초기술개발 및 산업체에서의 실용화 연구는 다소 적은 편이다. 국내의 경우 대부분 모델링 연구에 집중되고 있으며, 수치모델에서 필요한 입력 자료 대부분이 문헌에 기반한 가정치를 사용하고 있고 국외의 경우와 비교해 보았을 때 지중저장 특성화를 위한 실내 실험을 통한 기초 연구는 매우 부족한 실정이다(오준호 등, 2010). 그리고 국외 및 국내의 이산화탄소 지중저장 평가를 위한 실내실험 연구내용들을 분석해 보면, 대부분이 파라미터 산정을 위한 코어 유동 실험이고 매질에 존재하는 균열이나 암석 조직에 미치는 영향을 평가하는 응력평가 실험은 미흡하다.

그러므로 본 연구에서는 실제 CO<sub>2</sub> 주입환경과 유사한 실험실 규모의 초임계 환경을 모사하는 기술을 고안하고, 주입 시 초임계 CO<sub>2</sub>가 암석 조직에 미치는 영향 분석을 위해 다양한 암석 물성 실험을 수행하였다. 주된 파악 대상 물성은 CO<sub>2</sub> 주입 전 후 일어나는 암석의 팽창성과 파괴 및 비 파괴 시험을 통한 역학적 물성 및 미세균열 변화탐지로, CO<sub>2</sub>주입 시 지반의 안정성 평가를 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.



## 2. 기초이론 및 연구현황

본 절에서는 CO<sub>2</sub>지중저장을 위한 기초연구의 일환으로 초임계CO<sub>2</sub>의 성질 및 지중저장을 위한 주요 파라미터 들을 알아보고 파라미터들의 특성을 파악하기 위한 실험 방법에 대하여 고찰해 보았다. 그리고 다양한 실내 실험 연구들 중 본 연구와 관련 있는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 광물 용해 분석 사례와 역학적 성질 변화 연구 사례를 구분하여 살펴 보았다.

### 2.1 기본배경

#### 2.1.1 초임계 CO<sub>2</sub>의 성질

CO<sub>2</sub> 지중 저장을 기술 개발을 위해서는 저류층 암석의 성질 뿐만 아니라 주입하는 이산화탄소의 상 변화와 그에 따른 지질 매체와 CO<sub>2</sub>의 상호작용에 대한 이해가 이루어져야 한다.

심부 지층에 이산화탄소를 효율적으로 주입하기 위해서는 주어진 염수층, 석유 및 가스층에 최대한 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 저장하기 위해 주입되는 CO<sub>2</sub>의 밀도는 가능한 커야 하며, 주입을 용이하게 하기 위하여 점성은 가능한 한 작아야 한다. 이와 같이 주입 효율을 높이기 위한 조건을 만족하는 CO<sub>2</sub>의 상태를 초임계 상태(supercritical phase)라고 하며 이때의 CO<sub>2</sub>는 액체와 기체의 구별이 없어지게 되고 그 성질은 액체와 같은 밀도와 기체와 같은 점성을 띄게 된다. CO<sub>2</sub>의 경우 7 MPa 이상의 압력조건과 31℃ 이상의 온도조건에서 초임계 상태를 유지하는 것으로 알려져 있다(Figure 2.1). 이러한 조건은 대략 지하 800m 이하의 심부 지층에서 온도 및 압력 구배에 의해 자연적으로 얻어질 수 있으므로 지중저장은 주로 이 깊이 이하의 지질구조를 대상으로 이루어지며 누출에 대한 잠재적 위험성을 고려하여 보다 깊은 지층이 선택될 수 있다.

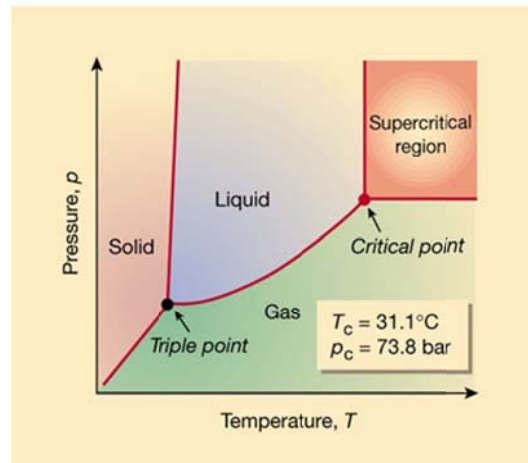


Figure 2.1 Phase change of CO<sub>2</sub> according to the temperature and pressure (김형목 등, 2008)

Figure 2.2는 위의 CO<sub>2</sub> 상 변화 양상을 지표 아래의 지온구배 및 압력변화에 따라 나타낸 것으로, 주입된 CO<sub>2</sub>의 상승에 따른 누출 시나리오를 예측하는데 사용될 수 있다. 예를 들어 지층 내 지온 구배가 15°C/km 라고 가정했을 때 약 4 km 심도에 주입된 CO<sub>2</sub>는 초임계 상태로 유지 될 것이다. 하지만 CO<sub>2</sub>가 부력에 의해 점차 상승하게 될 때 CO<sub>2</sub>는 Figure 2.2의 그래프상의 지온구배선(굵은 점선)을 따라 이동하며 약 1,465 m에서 큰 밀도변화 없이 초임계 상태에서 액체로의 상 변화가 일어난다고 볼 수 있다. 하지만 CO<sub>2</sub>가 같은 지온구배선을 따라 계속해서 상승하게 된다면 약 530m 심도에서 액체에서 기체로의 상변화가 일어나게 되고 이는 갑작스런 밀도 변화(약 800 kg / m<sup>3</sup> 에서 150 kg / m<sup>3</sup>)로 인한 CO<sub>2</sub>의 파괴팽창을 야기 시킬 것이다. 위에서 나타난 CO<sub>2</sub>의 상변화 따른 유체 특성 변화는 Figure 2.3에 좀 더 자세히 나타내었다. Figure 2.3은 수리 정역학적 압력 경사와 지표면으로부터 15°C/km 및 30°C/km의 온도구배를 가정하였을 때 깊이에 따른 이산화탄소의 밀도 및 점성도의 변화를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 밀도는 이산화탄소가 초임계 상태에 도달하는 약 800m의 깊이에서 급격하게 증가하며 15km 이하의 깊이에서는 거의 일정해진다(Wilson and Gerard, 2007).

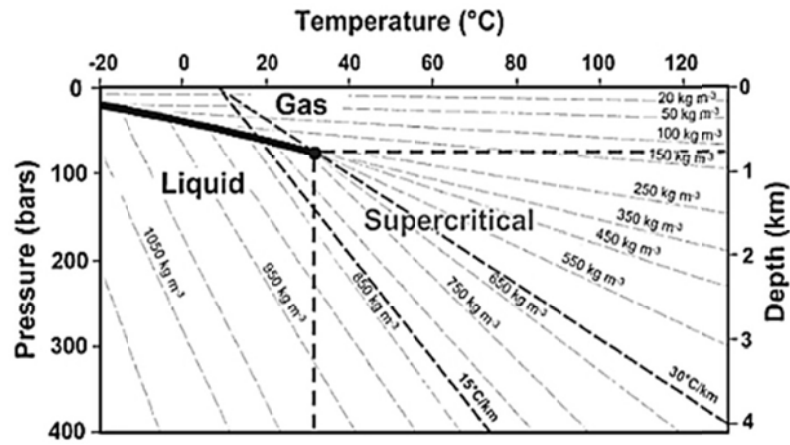


Figure 2.2 Phase diagram for CO<sub>2</sub> with gas, liquid, and supercritical regions superimposed on isopleths of density and two PT paths (Wilson and Gerard, 2007)

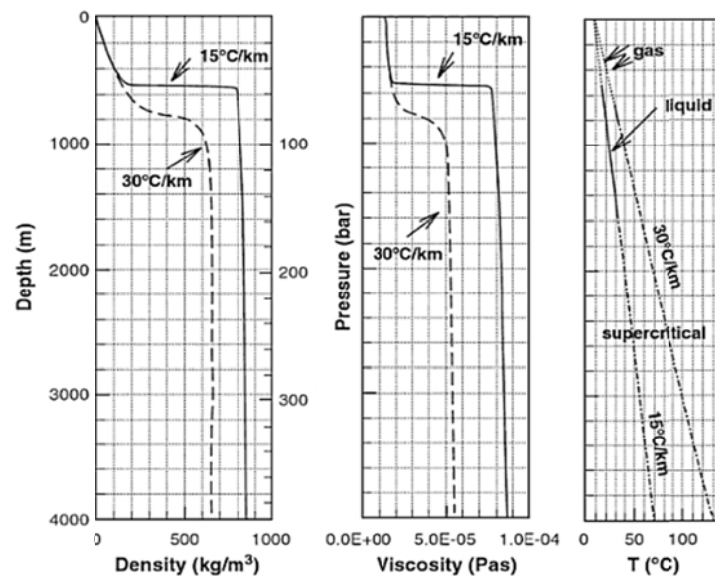


Figure 2.3 Density and viscosity of CO<sub>2</sub> as a function of depth for two different PT paths (Wilson and Gerard, 2007)

### 2.1.2 지중 격리 메커니즘

심부 대염수층 및 유가스전 내의  $\text{CO}_2$ 의 지중 격리 메커니즘은 주입지층의 특성과 시간에 따라 상대적으로 변화한다. 따라서 각각의 메커니즘별 암반 공학적 해석 기술의 범위 및 방법이 달라질 것이다.

일반적으로 격리 초기에는 구조적 격리 또는 치환과정이 주요하게 작용하고 시간이 지남에 따라 용해 및 화학반응과정이 중요하다. 이러한 개념으로부터 지중격리 시 주입된  $\text{CO}_2$ 는 다음과 같이 구조포획(structural trapping), 잔류포획(residual trapping), 용해포획(solubility trapping), 광물포획(mineral trapping)의 4가지 주요한 메커니즘을 통해 격리된다(왕수균, 2009).

구조적 또는 층서학적 포획(structural trapping) 메커니즘은 주입 초기의 이산화탄소 지중저장의 안정성을 좌우하는 가장 중요한 메커니즘이다. 저장지층 내로 주입된 초임계상 이산화탄소는 저장지층 내 존재하던 공극수에 비해 비중이 낮기 때문에 부력에 의해 상부로 이동하게 된다. 이 때 저장층 상부의 셰일층이나 암염층 등 매우 낮은 투과성을 가진 지층이 존재하면 이동하던 이산화탄소가 이 덮개암의 하부에 축적되게 되고 반영구적으로 저장된다(Figure 2.4a).

잔류 포획(residual trapping)은 저장지층 내로 주입된 이산화탄소가 공극수를 대체하면서 주입압력과 부력에 의해 주변으로 이동하게 되는데, 이때 이동중인 이산화탄소 중 일부가 공극 속에서 작은 방울의 형태로 단속적으로 잔류하게 되어 발생한다. 이러한 잔류 포획(residual trapping)에 의해 고정된 이산화탄소는 주입되는  $\text{CO}_2$ 의 흐름과 분리된 채 표면장력에 의해 공극 속에서 고정되고, 주변 공극수에 용해되어 그 크기가 축소되고 다시 이동하게 될 때까지 오랜 기간 그 위치에 잔류하게 된다(Figure 2.4b).

지중에 존재하는 기체상, 액체상 또는 초임계상 이산화탄소는 시간이 경과함에 따라 주변의 공극수에 용해된다(solubility trapping). 용해된 이산화탄소는 지중 환경 내에서 다시는 분리될 수 없을 뿐만 아니라, 이산화탄소가 용해된 공극수는 주변의 공극수에 비해 미세하게나마 비중이 증가

하기 때문에 저장지층의 하부로 가라앉게 되고 이러한 이동은 용해된 이산화탄소를 더욱 안정적으로 격리하게 하는 기작으로 작용한다(Figure 2.4c).

CO<sub>2</sub>는 지층 내 광물 및 유기물들과 직간접적으로 반응 할 수 있으며 이를 통하여 calcite, siderite 등의 탄소광물을 형성하거나 석탄층 표면에 CO<sub>2</sub>가 흡착되기도 한다. 이러한 광화트랩은 매우 천천히 발생되며 이를 통해 격리된 CO<sub>2</sub>는 유동하지 않는다. 만약 지질 및 수리조건이 고압의 CO<sub>2</sub> 주입에 적합하다면 현무암(basalt)등과 같은 화성암으로 이루어진 대염수층이 CO<sub>2</sub> 격리에 좋은 대상지가 될 수도 있다. 고압의 CO<sub>2</sub>가 이 지층에 주입되면 지층수를 산성화시키며 이 때 생성된 산이 주변의 화성암과 반응하여 중성화되며 CO<sub>2</sub>가 광물화 된다(Figure 2.4d). 광물 포획의 속도는 공극수 내의 화학 조성과 환경에 의해 영향을 받지만 일반적으로 매우 느리게 일어나며 때로는 수천 년 이상의 시간이 소요되기도 한다. 광물화 포획 과정에서 고정된 이산화탄소는 공극의 벽면에 축적되어 공극의 크기를 줄임으로써 잠재적인 누출경로인 상부지층 내 균열의 투과성을 감소시키는 부수적인 효과를 나타내기도 한다. 광물화 포획에 의한 이산화탄소의 탄산염 광물화는 주입된 이산화탄소 성상 변화의 최종단계로서 장기적인 저장의 가장 바람직한 기작으로 작용한다.

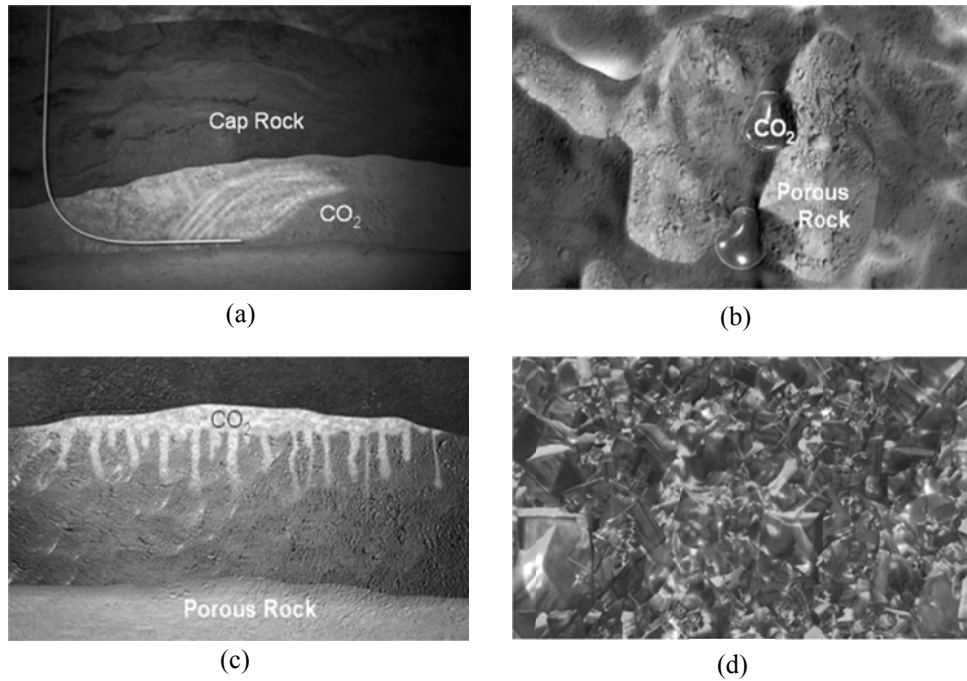


Figure 2.4 CO<sub>2</sub> storage mechanism (a. structural trapping; b. residual trapping; c. solubility trapping; d. mineral trapping) (왕수균, 2009)

## 2.2 CO<sub>2</sub> 지중저장을 위한 주요 파라미터

### 2.2.1 공극률(porosity)

공극률은 주입 저류층의 이산화탄소 저장용량(storage capacity)을 초기 평가하는데 있어서 중요한 파라미터로서, 다양한 연구 및 방법들이 제안되었다. 지중 저장 시 저장층 및 덮개암 역할을 하는 사암 및 셰일과 같은 퇴적암의 공극률은 그 입자의 형태와 배열상태 등에 따라 매우 다양하기 때문에 이산화탄소 주입 전에 저장 대상 지층의 공극률을 정확하게 파악하는 일은 중요하다고 할 수 있다. 이와 관련해서 Bachu et al.(2007)는 저장용량 평가를 위한 ‘Resource-Reserve Pyramid’ 개념을 제안했다. 이 개념에 의하면 피라미드는 4단계로 구성되어 있으며, 단계별로 이론적 저장용

량(theoretical capacity), 유효용량(effective capacity), 가용용량(practical capacity) 그리고 가장 상부에 위치한 부합용량(matched capacity)으로 구성되어 있다. 이중 잔류액체포화도(irreducible liquid saturation)을 제외한 공극의 부피로 구성된 이론적 저장 용량은 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$V = \iiint \phi(1 - S_{l,r}) dx dy dz \quad (2.1)$$

여기서  $\phi$ 는 공극률,  $S_{l,r}$ 은 해당 매체의 잔류포화도이다.

또한 공극률은 심도가 깊어짐에 따라 그 값이 감소하는 경향이 있는데 이와 관련된 연구로는 Medina et al.(2008)가 Illinois 분지의 사암을 이용해 심도에 따른 공극률 변화를 분석한 사례가 있다. 연구에 의하면 공극률의 변화는 지수식(exponential equation)으로 표현될 수 있으며, 일반적인 이산화탄소 저장을 위한 대상 지층의 심도에 따른 공극률 분포를 살펴보면 약 5~20%의 범위를 보인다고 보고 하고 있다(Figure 2.5).

공극률을 측정하는 방법으로는 미세공극률측정기(micro porosimeter), 공기공극률측정기(air porosimeter), 또는 수은공극률측정기(mercury porosimeter) 등을 사용하고 기재암석법(petrographic method) 및 물을 이용한 수중중량 측정법을 사용하기도 한다.

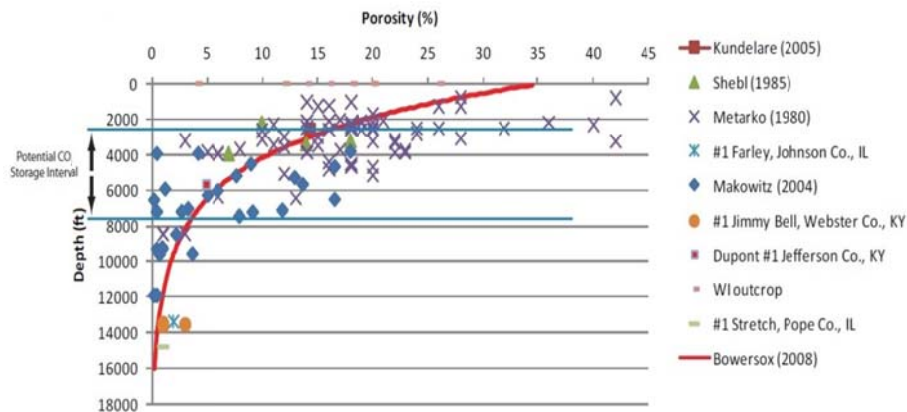


Figure 2.5 Porosity-depth relationships from 828 samples of Mount Simon sandstone in the Illinois Basin (Medina et al., 2008)

수중중량 측정법에 의하는 경우 공극률은 다음의 식에 의해 계산된다.

$$n = \frac{V - (W_o - W_s)}{V} \times 100(\%) \quad (2.2)$$

여기서,  $V$ 는 암석 시험편의 체적,  $W_o$ 는 공기 중에서의 시료 중량,  $W_s$ 는 수중에서의 시료의 중량 이다. 최근에는 컴퓨터 단층 촬영(CT scanner)을 이용하거나 핵자기공명분광법(Nuclear Magnetic Resonance; NMR) 기술을 이용하여 공극률을 산정하기도 한다(오준호 등, 2010).

### 2.2.2 투과계수(permeability coefficient)

투과계수는 주어진 압력구배하에서 유체가 암석과 같은 물체 사이를 통과할 때 얼마만큼 잘 통과할 수 있는지를 보여주는 매질의 특성이며, 침투율(浸透率) 또는 삼투율(滲透率) 이라고도 한다. 일반적인 투과계수의 단위는 Darcy 이며 이는 점성계수 1 centipose의 유체가 압력 1기압/cm 하에서 20℃의 온도로 단면적  $1\text{ cm}^2$  당  $1\text{ cm}^3 / s$ 의 유량으로 흐르는 경우의 투과도 이다. 투과계수에 영향을 주는 요소로는 1) 암석의 종류, 2) 공극의 크기, 3) 암석의 온도, 4) 액체의 점성, 4) 포화도 등이 있으며, 일반적으로 공극률이 증가하면 투과계수는 증가한다. 이와 관련해서 Medina et al.(2008)는 미국 Illinois주의 Mount Simon 사암을 대상으로 공극률과 투과계수의 상관관계를 분석하기도 하였으며(Figure 2.6), 이는 추후 주입 대상 저류층을 효과적으로 특성화 할 수 있는 방안으로 사료된다.

투과계수를 측정하는 방법으로는 정류상태 가스투과 시험(gas-steady passage method), 부정류상태 가스투과시험(gas-unsteady passage method), 정류상태 액체투과시험(liquid-steady passage method)이 있다(오준호 등, 2010). 이러한 투과계수는  $\text{CO}_2$ 를 지중에 효율적이고 안정하게 주입하기 위해 저류층 특성을 반영한 주입도(injectivity)를 결정하는데 중요한 파라미터이다.



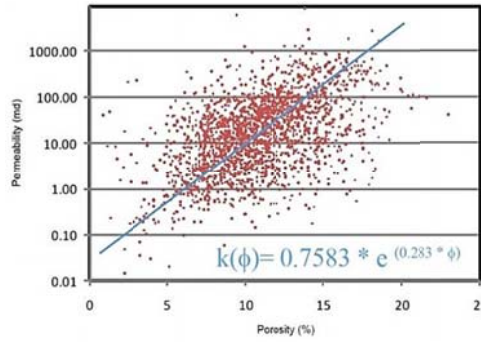


Figure 2.6  $k$  (permeability) vs  $\phi$  (porosity) for the Mount Simon Sandstone (Medina et al., 2008)

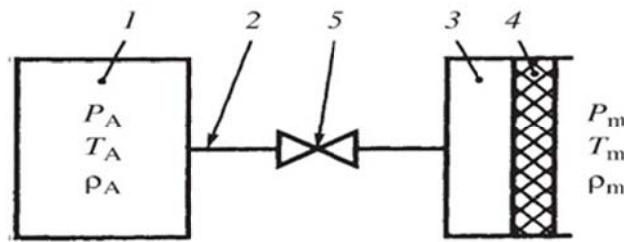


Figure 2.7 Permeability measurement model: 1) calibrated vessel; 2) tube; 3) measurement head; 4) material; 5) stopcock (Ivanov et al., 2000)

일반적으로 주입도는 주입율( $Q$ )에 대한 주입압력과 대수층압과의 차이 ( $\Delta P$ )의 비율로 정해진다( $I = \frac{Q}{P_i - P_r}$ ). 하지만 저류층 매질이 가지고 있는 투과계수(permeability,  $k$ )와 주입 대상층의 두께( $h$ )의 곱( $k \times h$ )으로 표현되기도 한다(Burton et al., 2009).

일반적인 투과계수 측정은 Figure 2.7과 같이 코어홀더에 시험편을 고정시킨 후 시험편의 한쪽 면에 질소를 가압하여 유속(flow rate)과 압력차(pressure differential)를 측정하여 매질의 투과계수를 산정하는 방법이 사용되고 있다.  $P_A$ ,  $T_A$ ,  $\rho_A$ 는 주입 시 질소의 초기 압력, 온도, 밀도이며  $P_m$ ,  $T_m$ ,  $\rho_m$ 은 대기압 보다 큰 압력으로 질소를 주입할 경우 매질을 통과한 후 측정된 질소의 수치들이다.

이 때 질소를 가압하는 압력조건별(  $P_m$  )로 투과계수를 측정하여 gas slippage에 대한 보정을 할 수 있고 이를 통하여 투과계수와  $1/P_m$ 의 관계를 도출할 수 있다.

부정류상태는 매질 내 가스가 시간의 경과에 따라 그 양이 변화하는 상 태로서 부정류상태 가스투과시험은 초기 암석시료에 고압의 가스를 주입 하고 시간에 따라 코어를 통해 유출되는 가스로 인해 감소되는 압력을 측 정하는 방식으로 이루어 진다. 이러한 측정방법은 투과계수가 매우 낮은 암석시료를 대상으로 할 수 있는 방법으로 CO<sub>2</sub> 지중저장 시 덮개암(cap rock) 역할을 하는 셰일의 기밀성을 평가할 때 사용될 수 있다(오준호 등, 2010).

### 2.2.3 상대 투과율(relative permeability)

상대투과율은 심부 염수층에 서로 다른 상을 가진 두 유체, 즉 염수와 초임계 CO<sub>2</sub>가 공존할 때 각각의 유체가 지층 매질에 투과되는 정도를 나타내는 파라미터로서 CO<sub>2</sub>주입효율과 주입도를 평가하고 주입된 유체의 유동 특성을 예측하는데 중요한 지표가 되고 있다(Burton et al., 2009). 이러한 상대투과율은 모세관압과 함께 유체의 포화도에 대한 함수로서 다상 유체의 거동특성을 제어한다.

암석 코어시료를 대상으로 한 상대투과율 측정방법은 유체 주입 방식과 유동 상태에 따라 정상유동법(steady-state test)과 비정상유동법(unsteady-state test)으로 나뉠 수 있다. 정상유동법은 유체 주입시 염수와 이산화탄소를 일정 유속으로 동시에 주입하여 코어시료를 포화 시킨 후 다상 유체의 주 입 압력 또는 유속을 변화시켜가면서 코어 시료내 주입된 유체가 평형이 될 때까지 기다린 후 포화도 및 코어 양끝의 압력차를 측정하는 방법이다. 적합한 상대 투과율 곡선이 얻어지기 전까지 주입 압력 또는 유속을 변화 시킬 수 있으며(Muller, 2010), 이 때 주입 압력과 코어 시료를 통과한 유체

의 양은 수치 모델링 기법을 이용한 상대 투과율 추정 방식에 사용되기도 한다. 정상유동법은 코어시료의 특성에 따라 주입된 유체가 평형상태에 도달하기 위해 장시간 소요되는 것이 일반적이며, 다상 유체의 주입 중 코어시료의 포화도 산정에 정확도를 기해야 한다. 기존의 포화도 산정에 사용하던 방법에는 무게 측정법, 물질 수지법 등이 있는데 이들 방법은 유체의 증발 등에 의한 오차 가능성이 매우 높은 편이다. 따라서 최근의 연구들에서는 X-ray scanner, 컴퓨터 단층 촬영(Computed Tomography, CT) 및 자기공명영상(Magnetic Resonance Imaging, MRI) 장치들을 활용해 비교적 정확한 포화도를 산정해 내고 있다. 비정상유동법은 정상유동법과 다르게 한 종류의 유체의 주입을 통해 시험이 이루어진다는 특징이 있다. 우선 건조된 코어시료에 이산화탄소를 주입하여 코어를 이산화탄소로 포화시킨 후에 코어를 일정한 온도와 압력조건을 유지시키면서 염수를 일정 유량으로 주입하면서 시간에 따라 코어를 통과해 나온 염수와 이산화탄소의 양을 측정하여 상대투과율을 측정한다. 이와 같이 정상유동법과는 다르게 주입된 유체의 평형상태를 유지 시킬 필요가 없기 때문에 상대적으로 짧은 시간에 실험을 행할 수 있다. 하지만 비정상유동법을 이용한 상대투과율 측정에 있어서 가장 중요한 점은 코어를 통과해 나온 유체의 유출량을 정확히 측정해야 한다는데 있다. CO<sub>2</sub>의 경우 압력과 온도 변화에 의해 상변화가 쉽게 이루어지기 때문에 유출되는 CO<sub>2</sub>의 양을 정확히 측정하는데 어려움이 있다.

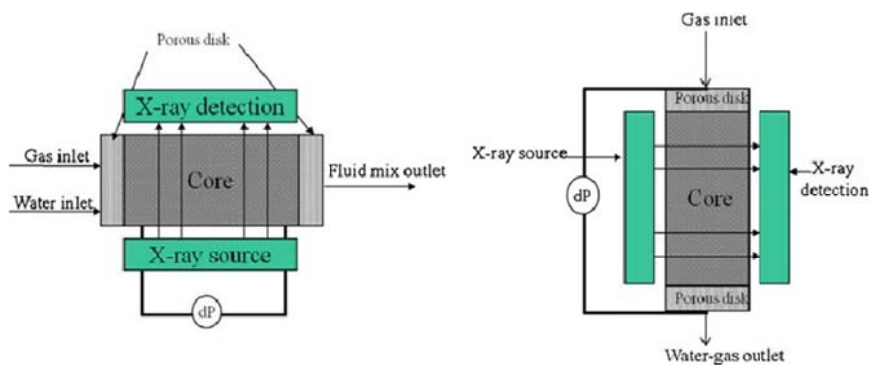


Figure 2.8 Schematic drawing of a steady state set up (left) and an unsteady state experiment (right) (Muller, 2011)

따라서 일부 연구에서는 CO<sub>2</sub>의 상변화를 방지하도록 임계점을 초과하는 온도와 압력조건 하에서 주입 실험을 시행하거나 온도 유지를 위해 열선 또는 오븐을 이용한 주입 시스템을 구축하여 실험을 수행하였다(Miller, 2011). Figure 2.8은 정상유동법과 비정상유동법의 시험 모식도를 나타낸 것이다.

#### 2.2.4 모세관압(capillary pressure)

모세관압은 두 개 혹은 그 이상의 섞이지 않는 유체가 하나의 시스템에 존재하고 매질 내 표면에 접촉하게 되면 이 들 유체에서 고체 표면을 적시려는 성질의 차에 의해서 양자간에 압력이 생기는 데 이 압력을 모세관압력이라고 한다. 이러한 모세관 압력은 공극의 지름과 함께 공극 간의 연결된 공간 크기의 분포에 매우 큰 영향을 받으며, 일반적으로 모세관압력은 저류층의 비균질성 특성이다(이근상 & 성원모, 2012). 지중에 CO<sub>2</sub>를 주입하고자 할 때 모세관압이 크면 더 큰 주입압력을 필요로 하게 되는 등 그 영향이 크기 때문에 모세관압에 관한 메커니즘은 지중 저장용량 및 주입을 평가를 위해 반드시 연구가 이루어져야 한다(Alkan et al., 2010). CO<sub>2</sub> 지중 저장 시 저류층 내에서 발생하는 모세관압은 초임계 CO<sub>2</sub>와 염수 사이의 계면장력(interfacial tension)과 친수성(wettability) 그리고 공극의 크기에 의해 좌우되기도 하지만 염수의 농도에 의해 영향을 받기도 한다. 이와 관련된 연구(Plug & Bruning, 2007)에 의하면 CO<sub>2</sub> 주입 압력과 온도가 커질수록 계면장력이 작아지며 염수의 농도가 높을수록 더 큰 압력을 요구한다고 보고 하고 있다. 대염수층 내 CO<sub>2</sub> 저장에 있어 모세관압에 의한 CO<sub>2</sub>의 포획기작은 용해 포획(solution trapping)과 함께 중요한 물리적 메커니즘이다. 모세관압에 의해 주입된 CO<sub>2</sub>의 유동이 지체되는 이력현상(hysteresis)이 발생하고, 이러한 현상에 의해 매질 내 반경 방향의 모세관압 차이가 없어져 CO<sub>2</sub>의 포화도가 유지되면서 포획기작이 일어나게 된다(Altundas et al., 2011).

모세관압을 측정하는 방법은 크게 다공판법(perforated panel), 수은주입법(mercury intrusion) 그리고 원심분리법(centrifuge) 등이 있다. 다공판 법은 초기에 물로 채워진 저류층 암석에 탄화수소의 이동 이후 매질 내 포화율 분포를 물을 대체하는 탄화수소로 실험실에서 모델링한다(이근상 & 성원모, 2012). 다공판법은 매우 정확하고 저류층 유체를 사용할 수 있는 장점이 있으나 측정시간이 길다는 단점이 있다. 수은주입법은 매우 낮은 압력을 유지한 상태에서 비습윤상인 수은을 건조된 암석 시료에 주입하면서 모세관압력을 측정하는 실험이다. 시료를 재사용 할 수 없는 단점이 있으나, 빠른 시간 내에 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있어 통상적으로 사용되고 있다. 위 두 실험과 다르게 원심분리법은 동적인 방법으로서 습윤상으로 포화된 시료를 원심분리기에 넣고 일련의 각속도로 회전시켜 시료로부터 생산된 유체의 양을 측정함으로써 얻는다.

## 2.3 CO<sub>2</sub> 지중저장을 위한 실내실험 연구사례

### 2.3.1 실내실험의 목적 및 분류

지중 저장과 관련된 연구는 크게 지층 특성화 및 평가 기술, 시추 및 주입 기술, 저류층 거동 예측 및 관측 기술, 환경영향 평가 기술, 폐쇄 후 관리 기술 등으로 나뉘어 연구가 진행되어 왔다(김준모, 2009). 이 중 저류층 거동 예측 기술은 초임계 이산화탄소 주입 후 이산화탄소의 주입과 확산으로 인해 야기된 저류층의 역학적 거동을 예측하는 기술로서 저장층 및 덮개암의 안정성 평가 와 CO<sub>2</sub>의 주입압, 주입 효율 및 저류층의 저장 용량을 평가하는데 중요한 역할을 한다. 하지만 저류층 암반의 역학적 거동 해석은 초임계 이산화탄소가 온도 및 압력에 매우 많은 영향을 받는 물질임에 따라 열적, 역학적, 수리적, 지구화학적 작용이 서로 연동을 하

여 발생하고 이러한 초임계 이산화탄소가 주입된 심부 지층은 지표면에서의 환경과는 다르게 압력, 온도에 의해 다양한 응력 조건을 가지게 되기 때문에 해석에 어려움이 있다(Zhou et al., 2009). 또한 지층 내 CO<sub>2</sub>의 부존은 지층의 탄성과 속도, 밀도, 체적 탄성률 등의 암석의 탄성물성 변화를 야기한다. 이때 그 변화 정도는 CO<sub>2</sub>가 온도와 압력에 따라 상태가 다르기 때문에 심도에 따라 달라진다.

따라서 CO<sub>2</sub> 저장에 따른 암반 물성의 변화 분석은 저장지층의 정밀 모니터링을 위해 필수적인 요소로서 이에 대한 다양한 각도의 실험 수행과 모델링이 요구된다. 이 때 실내 실험은 매질의 특성과 유체의 물리적, 화학적 특성 및 이러한 매질과 유체의 상호작용에 대한 조사를 통해 수치 모델에서 필요로 하는 입력자료를 제공함은 물론 현장에서 물리탐사, 공내검층(well logging), 관정시험(well test) 등을 통해 획득한 자료를 보완하는 역할을 하고 있다.

국내 및 국외의 이산화탄소 지중저장 평가를 위한 실내실험 연구들은 크게 현장조건(염수의 농도, 반응 온도, 이산화탄소 주입 압력 등)을 고려하여 코어 내에서 유체유동 특성을 측정하거나, 저장될 지질매체가 갖고 있는 기본 물성과 CO<sub>2</sub> 주입으로 인해 달라지는 매질의 물성 및 투과율 변화 등을 분석하는 방법에 근거하여 여러 연구들이 수행되어 왔다(오준호 등, 2010).

코어 유동 실험은 실제 주입 상황을 고려하여 암석시료를 밀폐용기 안에 넣고 염수와 CO<sub>2</sub>를 단면에 주입하면서 양 종단면에서의 유량 및 압력 변화를 측정하여 온도, 압력, 염수농도, CO<sub>2</sub>의 주입상태 등의 조건에 의해 코어의 유체유동 특성을 측정하는 실험이다. 그리고 매질의 물성 변화 및 응력 평가 실험은 유체의 지속적인 주입으로 인해 공극에 작용하는 압력

이 변화하거나, 주입된 유체가 매질에 존재하는 균열이나 암석 조직에 영향을 미칠 때 매질의 변형 및 강도의 변화 양상을 평가하는 실험이다. 매질의 물성 및 응력 평가 실험은 위의 코어 유동 실험과 비슷한 환경하에서 실시하지만 다상 유체의 주입 시 발생하는 코어 내외부의 응력 변화와 변위 측정을 위한 장비들을 통해 CO<sub>2</sub> 주입압 및 주입유량에 따른 매질의 영향을 관찰하는 특징이 있다(오준호 등, 2010).

다음 절에서는 CO<sub>2</sub> 지중저장과 관련한 다양한 실내 실험 연구 중 초임계 CO<sub>2</sub>가 암석 조직에 미치는 영향 분석 과 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 물성 및 역학적 성질 변화를 평가한 연구들을 구분하여 살펴 보았다. 그리고 이러한 사례들을 분석하여 본 연구의 계획 및 실험 방법에 대해 고찰해 보았다.

### 2.3.2 암석 광물 용해 및 변화 분석 사례

#### (1) Okamoto 등의 연구

Okamoto et al. (2005)는 덮개암 역할을 하는 셰일 또는 점토암이 유기물 성분을 포함하고 있을 때 이러한 유기물질이 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 용해되는 경우 발생할 수 있는 덮개암의 기밀성에 관한 문제를 연구하였다. Okamoto 는 이러한 가능성을 파악하고자 온도 및 시간을 변수로 고온고압 용기 내에서 암석 시료를 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 시킨 후 공극률과 공극 크기 분포 분석을 실시하였다. 이 연구에서는 암석 사이즈가 각각 220  $\mu\text{m}$  와 1cm 인 시험편들을 준비하여 압력과 온도를 10MPa과 50, 100, 150℃로 하여 각각 10, 20, 30 일간 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응시켰다. 실험 전 후로 암석 가루 내 유기물의 양을 측정 하였으며 정육면체 시료에 대해서는 X-ray 이미지 분석 및 수은을 통한 공극률 측정 방법을 통해 암석 광물 조직 구조 및 공극률 과 공극 사이즈를 분석하여 암석의 투과율을 평가하였다.

실험 결과에 의하면 암석 내 유기물의 감소량은 작지만 공극 구조의 변화가 생기면서 공극률이 약 3% 증가한 것을 관찰하였다. 특히 반응 유지 시간 및 온도가 30일/50℃ 일 때 시료 내 공극 사이즈의 증가가 눈에 띄이게 증가하였으며(Figure 2.9) 이는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 반응이 온도 뿐만 아니라 CO<sub>2</sub>의 밀도에도 영향을 받는 것으로 판단된다고 하였다(압력이 10 MPa 이 유지될 때 CO<sub>2</sub>의 밀도는 50, 100, 150℃에서 각각 0.39, 0.19, 0.16 g/m<sup>3</sup>). 그리고 이러한 공극률과 공극 사이즈 분포를 통해 암석의 투과율을 계산하였으며, 공극률이 약 3%정도 증가하였을 때 암석의 투과율은 10%정도 증가한 것으로 보고 하고 있다. 따라서 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 발생한 광물 입자 사이의 결합력 감소로 인한 암석 내부 공극 구조 및 크기 변화는 암석의 투과율에 영향을 미치기 때문에 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 덮개암의 기밀성 변화는 반드시 고려되어야 한다고 하였다.

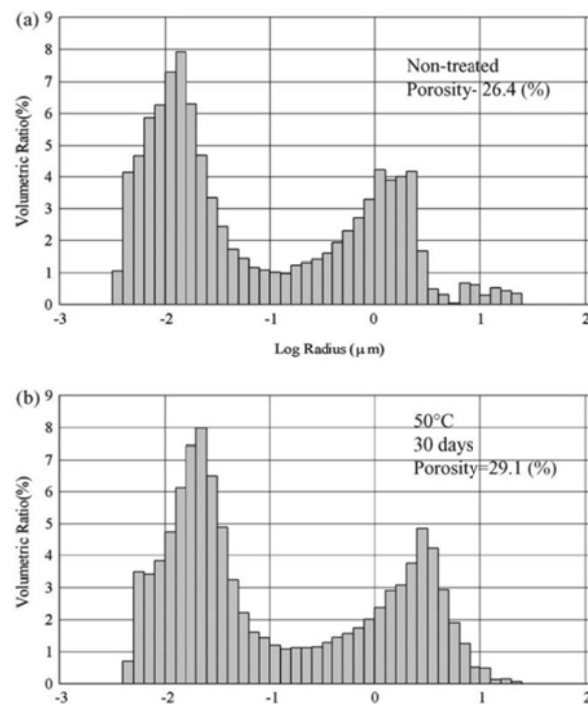


Figure 2.9 Pore radius distribution of (a) a nontreated sample, (b) a sample treated at 50℃ for 30 days (Okamoto et al., 2005).



## (2) Shao 등의 연구

Shao et al. (2011)은 초임계 CO<sub>2</sub>-염수-암석의 상호작용에 의한 저류층 암석의 물리적 성질 변화 및 화학적 용해에 의한 암석 시험편들의 표면 형태 변화를 관찰하였다. 이러한 암석 표면 반응 실험은 저장층 내 초임계 CO<sub>2</sub>가 주입 되었을 때 저장층 내 존재하던 지하수 또는 염수에 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되고 이 다상의 유체가 부력에 의해 상승할 때 저장층의 상부 또는 덮개암의 하부면에서 초임계CO<sub>2</sub>-염수-암석 반응이 일어난다고 볼 수 있기 때문에 그 의의가 있다고 하였다.

이 연구에서는 저류층 암반에서 덮개암 역할을 하는 점토암석 중 대표암종인 금운모(phlogopite)를 분석 대상으로 하였으며, 물의 염분 농도 및 상태(water(l)/vapor(g))에 따른 분석을 위해 초임계CO<sub>2</sub>-염수(1M), 초임계CO<sub>2</sub>-증류수, 초임계CO<sub>2</sub>-수증기인 환경을 모사하여 실험하였다.

실험 결과 염수의 농도는 용해에 의한 암석 표면부의 손상 정도(용해되어 파이는 깊이)와 위치 그리고 2차 광물의 생성 모양에 영향을 준다고 하였다. 이 때 손상 정도는 염수의 농도가 높을 때 더 컸으며, 이는 금운모의 성층구조에 근거해 설명할 수 있다고 하였다. 그 메커니즘은 금운모 암석 내 층간에서 염수의 Na 이온과 금운모의 K이온이 서로 교환 되면서 금운모의 표면에서 스웰링 현상이 일어나며, 이러한 현상으로 인해 암석 내 층간 사이에 더 많은 염수가 흡수되어 접촉하게 되면서 금운모의 용해를 더 촉진시킨다고 하였다. 그리고 낮은 염분 농도에서 암석 표면에서의 2차광물 생성 속도는 상대적으로 빠르지만 이 후 2차 광물의 지속적인 성장은 염분 농도가 높은 환경에 노출되었던 암석 시료에서만 관찰 되며, 암석 표면에서의 용해 및 2차광물의 생성은 물이 액체 상태일 때 보다 증기 상태일 때 더 촉진 된다고 분석되었다.

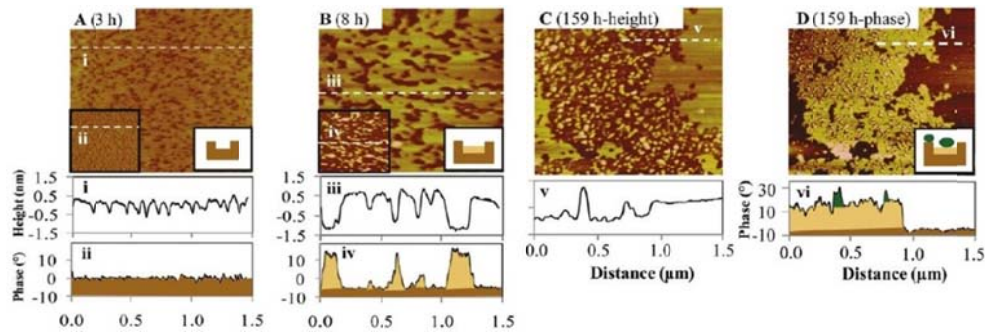


Figure 2.10 Formation of dissolution pits and secondary mineral phases on phlogopite surfaces after reaction with  $\text{scCO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (g) for different times. Image A, B and C are in height mode. The insets in the left bottom corner of A and B are the corresponding phase mode images for A and B; image D is the corresponding phase mode image for C (Shao et al., 2011b)

### (3) 고민정 등의 연구

고민정 등 (2011)은 초임계  $\text{CO}_2$ -염수-광물 반응에 의한 광물 풍화 정도를 규명하기 위한 고압셀 실험을 실시하였다. 이전의 연구들이  $\text{CO}_2$ 와 반응성이 높은 Ca 성분의 영향을 주로 분석한 반면, 이 연구에서는 감람석(olivine)과 녹니석(chlorite) 시료를 사용하여 Mg 및 Fe 성분의 영향을 관찰한 것이 특징이다. 해안가에서 채수한 염수와 두 광물 시료 슬랩(slab)을 고압셀에서 압력 및 온도를 각각 100 bar,  $50^\circ\text{C}$  상태로 유지시켜 초임계  $\text{CO}_2$ 와 반응시켰다. 유지시간은 총 30일이었으며, 10일 간격으로 광물 시료 슬랩의 같은 지점에 대해 SPM(Scanning Probe Microscope, Digital Instrument 제품) 분석을 실시하여 표면거칠기값(SRV: Surface roughness value)을 구하였다. 이와 동시에 고압셀 내부로부터 2ml의 일정 염수를 채취하여 용존 양이온 농도를 분석하였으며, SEM-EDS 분석을 실시하여 초임계  $\text{CO}_2$ 에 의한 감람석 및 녹니석의 풍화를 정량적으로 규명하였다.

실험 결과 초임계  $\text{CO}_2$ 가 용해된 염수와 반응한 감람석과 녹니석 표면의 SRV값은 30일동안 각각 9.2배와 3.5배 증가 양상을 보였으며 이는 초임계  $\text{CO}_2$ -염수에 의해 상당한 광물 표면 풍화가 일어났음을 확인할 수 있다고 하였다. 염수 내 용존 양이온 분석 결과 감람석의 경우 염수 내

$Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  이온이 증가 하였으며, 녹니석은 반응 전 염수 내에 포함되어 있지 않았던  $Fe^{2+}$  이온이 0mg/L 에서 100.2mg/L로 가장 크게 증가한다고 하였다. 반응 후 광물 표면 및 고압셀 내 침전물에 대하여 SEM-EDS 분석 결과 감람석은 무정형의 규산염광물 및 Fe 성분이 풍부한 산화광물이 생성되었으며, 녹니석의 경우에는 철산화광물이 생성 된다고 하였다. 그 이유는 초임계  $CO_2$ 가 염수에 용해되어 염수의 pH가 4.5로 낮아지면서 반응 전 광물에 많이 포함되어 있던 Mg, Fe 성분이 과포화 된 후 철산화 광물로 침전된 것으로 분석되었다. 연구 결과로부터 감람석, 녹니석 광물들은 비교적 짧은 시간 내에 초임계  $CO_2$ -염수와 반응하여 공극률, 투수율과 같은 암석 물성 및 염수의 성분을 변화 시킬 수 있다고 하였다.

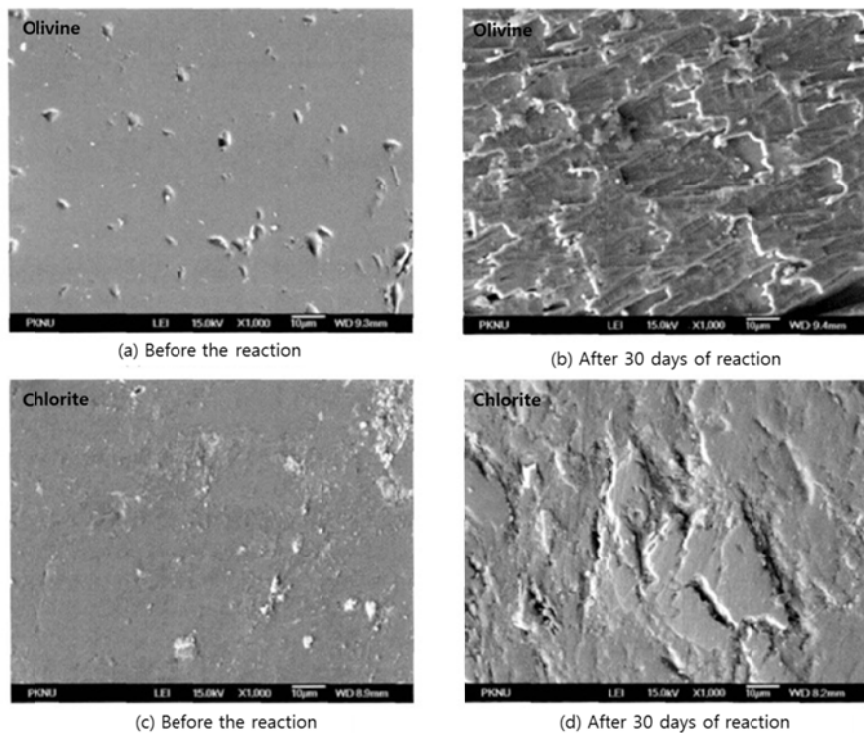


Figure 2.11 SEM image for the mineral surface change resulting from the supercritical  $CO_2$ -groundwater-mineral reaction experiment (Ko et al., 2011)

### 2.3.3 암석의 역학적 성질 변화 연구 사례

#### (1) Zhou 등의 연구

Zhou et al. (2009)는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 탄산염 암석의 역학적 성질 변화를 삼축압축시험을 통하여 분석하였다. 먼저 초임계 CO<sub>2</sub>가 저류층 암석에 미치는 영향을 두가지 단계로 분류하여 정의하였으며, 이에 따라 실험 환경을 변화시킬 것을 제안하였다. 첫번째 단계는 대상 저장층에 고압의 CO<sub>2</sub>를 주입하는 단계로서 매질의 공극률과 투과율 및 강도가 중요한 인자로 작용하며, 두번째 단계는 주입된 CO<sub>2</sub>가 저장층 내에서 유지되는 단계로서 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 용해에 따른 광물 조직 및 내부 공극 구조의 변형이 발생한다고 보고하고 있다. 이 연구에서는 암석코어시료 내에 주입되는 CO<sub>2</sub>의 흐름에 따른 영향(flooding effect)을 분석하기 위해 물-CO<sub>2</sub> 혼합 유체를 일정한 압력으로 주입하면서 삼축압축 실험을 실시하여 첫번째 단계의 영향을 분석하였다. 그리고 코어 내 CO<sub>2</sub>주입 후 일정 압력을 유지시켜 암석 내 CO<sub>2</sub>를 포화된 상태로 유지시킨 후(long term storage effect) 삼축압축 실험을 하여 두번째 단계의 영향을 분석하였다.

Flooding effect 분석을 위한 삼축압축 실험 결과 반응 전의 암석에 비해 강도, 내부 마찰각, 탄성계수 및 실험 시 측정되었던 축/횡방향 변형률 비의 감소가 뚜렷히 나타나는 것으로 분석되었다. 이러한 변화는 온도, 유체량, 유체속도, 염수의 농도 등 여러 변수의 작용이 관여한다고 볼 수 있지만 이 연구에서는 염수의 농도에 따른 영향을 분석하기 위해 다른 조건은 동일하게 유지시키고 물의 염분 농도를 다르게 하여 추가 실험을 실행하였다. 실험 결과 염분 농도가 높으면 강도 저하는 일어나지만 탄성계수와 축/횡 방향 변형률 비는 저하되지 않는다고 하였다.

Long term storage effect 분석은 많은 변수에 의한 영향을 최소화 시켜 공극압은 동일하게 유지하고 물에 의해 포화된 시료와 초임계 CO<sub>2</sub>에 포화된 시료에 대해 삼축압축 실험을 통해 강도 및 물성을 비교 분석 하는 방

법으로 진행하였다. 실험결과 물에 포화된 암석과 CO<sub>2</sub>에 포화된 암석 물성 변화의 차이는 크지 않으며 CO<sub>2</sub>에 포화된 시료가 내부 마찰각이 더 큰 것으로 분석되었다. 그 이유는 물과 초임계 CO<sub>2</sub>의 압축률 (compressibility), 친수성(wettability) 및 내부 균열 성장 메커니즘의 차이인 것으로 추측하였다. 이 연구에서는 위의 실험 데이터를 통해 물과 초임계 CO<sub>2</sub>의 유효응력계수를 다음의 식을 통해 계산하였다.

$$\sigma_1 - b_0 p = 2C_0 \frac{\cos \phi}{1 - \sin \phi} + (\sigma_3 - b_0 p) \frac{1 + \sin \phi}{1 - \sin \phi} \quad (2.3)$$

위에서  $b_0$ 는 유효응력계수,  $p$ 는 공극압,  $C_0$ 는 내부점착강도,  $\phi$ 는 내부마찰각이다. 실험결과 물에 비해 초임계 CO<sub>2</sub>에서의 유효응력 계수( $b_0$ )가 더 큰 것으로 나타났으며(Figure 2.12) 이는 암석 내 공극률 및 투과율이 더 커짐을 의미 하기 때문에 초임계 CO<sub>2</sub>가 물에 비해 암석 물성에 더 큰 영향을 준다고 하였다.

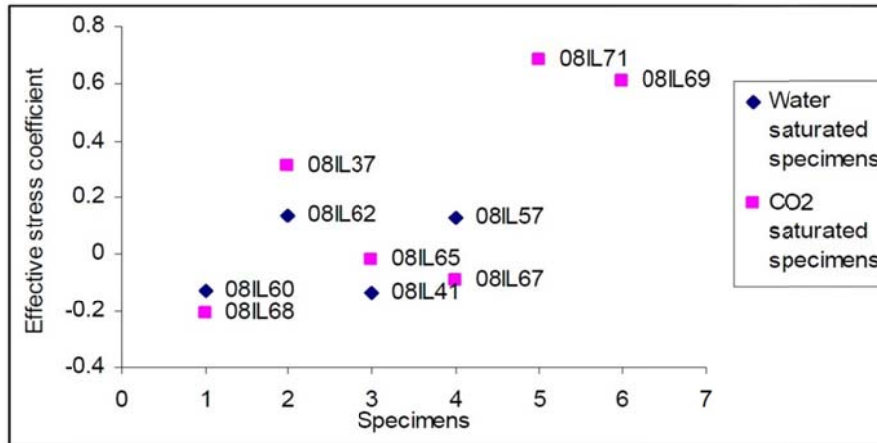


Figure 2.12 Estimated effective stress coefficients for failure processes (Zhou et al., 2009)

## (2) Oikawa 등의 연구

Oikawa et al. (2008)은 CO<sub>2</sub> 지중 저장 환경에서의 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 사암의 장기적인 거동 변화를 삼축압축실험 및 삼축압축 하에서 크리프 실험을 통해 분석하였다. 이 연구에서는 구속압은 지층의 심도를 고려해 약 600, 800, 1000 m 깊이에 해당하는 구속압인 14, 20, 24 MPa 을 적용하였다. 먼저 코어 내 물을 주입하여 포화 시킨 후 CO<sub>2</sub>를 주입하여 암석 코어 내 CO<sub>2</sub>와 물이 공존하게 한 후 삼축압축 시험을 하였다. 이 때 하루 정도의 시간을 유지시켜 평형상태를 유도한 후 진행하였다. 삼축압축 크리프 실험은 구속 조건을 심도 800 m 인 상태를 고려하여 20 MPa 로 했으며, 이때 압축응력은 최대압축응력의 90%로 하여 약 2~4일간 유지시켰다. 실험 결과에 의하면 초임계 CO<sub>2</sub>에 포화된 암석 시료의 삼축압축 최대응력은 물에 포화된 암석 시료의 삼축압축 최대응력과 비슷하지만, CO<sub>2</sub> 주입이 이루어진 시료에서 축방향 변형률이 증가하여 탄성계수 및 포아송비가 감소하는 것으로 분석되었다.

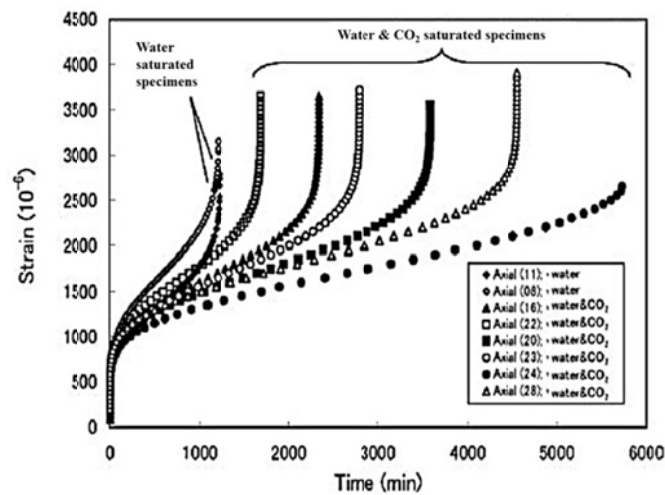


Figure 2.13 Creep strains for water-saturated and CO<sub>2</sub>-injected specimens (Okikawa et al., 2008)

삼축 압축 크리프 실험 결과는 CO<sub>2</sub> 주입이 이루어진 암석 시료에서 최대 크리프 변형률이 물만 포화된 시료보다 더 큰 것으로 나타났으며 이는 CO<sub>2</sub> 주입으로 인해 암석의 크리프 수명이 더 길어진 것으로 관찰 되었다. 또한 크리프 변형의 시간적 변화율을 나타내는 크리프 변형 속도(creep rate), 즉 크리프 곡선의 기울기가 CO<sub>2</sub>가 주입된 암석 시료에서 더 작은 것으로 검토 되었다(Figure 2.13). 그리고 이때의 기울기는 암석이 초임계 CO<sub>2</sub>에 노출된 시간이 길수록 더 작아지는 것으로 보고하였다.

### (3) Guen 등의 연구

Guen et al. (2007)은 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 석회석 및 사암의 광물 용해 및 역학적 물성 변화에 따른 거동 분석을 위해 삼축압축 환경 하에서 장시간 암석 내 초임계 CO<sub>2</sub> 주입 실험을 하였다. 주입은 약 6개월에서 24개월에 걸쳐 이루어 졌으며, 일반적인 대수층 조건을 고려 하여 고온고압반응기 내에서 증류수 또는 염수에 CO<sub>2</sub>를 용해 시키고 이 유체의 주입 압력을 변화시켜서 그 영향을 분석하였다. 이 연구에서는 주입 중 암석 시료(D: 23 mm H:48 mm)의 축방향 변형률 측정을 통한 크리프 거동과 코어를 통과해 나오는 유체를 분석하여 광물의 용해 정도를 파악 하고 X선 토모그래피 분석을 통해 암석 내부 공극률의 변화를 추정 하였다.

실험결과에 의하면 석회석의 경우 높은 압력(8 MPa)으로 주입 시 낮은 압력( $10^{-4.5}$  MPa)으로 주입한 암석 시료에 비해 변형 속도가 약 5배 정도 빨랐으며, 사암의 경우는 약 4배 정도라고 하였다.

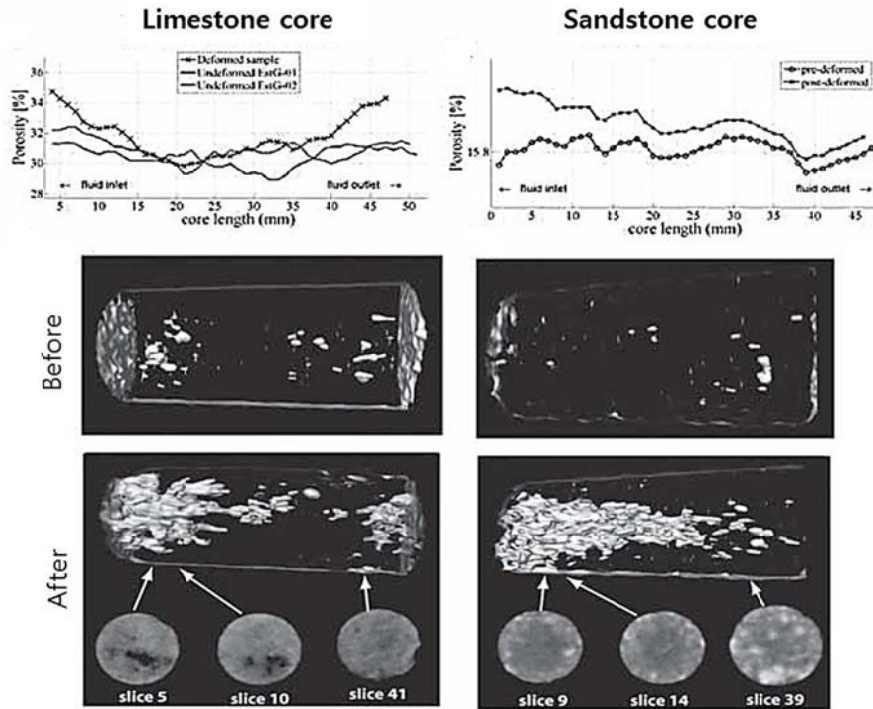


Figure 2.14 X-ray computed tomography (CT) profiles and images of samples before and after deformation (Guen et al., 2007)

주입 중 암석 시료의 변형과 주입 속도는 비례관계가 성립하였으며 전반적인 시료의 변형은  $\text{CO}_2$ 에 의한 시료 내부 공극에서의 광물의 용해와 내부 입자간의 크리프 현상으로 해석 가능하다고 하였다.

석회석에서의 크리프 변형 속도 증가는 주입 유체의 산성도에 영향을 받는 것으로 분석 되었는데 이는 석회석 내 탄산염 광물이 유체의 산성도 및 온도에 민감하게 작용하여 광물의 용해 정도가 사암에 포함되어 있는 석영 등 다른 광물에 비해 크기 때문이라고 하였다. 그리고 X선 토모그래피 분석 결과 시료의 공극률은 전반적으로 석회석의 경우 약 1.9%, 사암의 경우 약 1.7%씩 증가 하였으며 특히 주입이 이루어지는 시료의 종 단면에서 공극률 변화가 두드러진다고 하였다(Figure 2.14).



## 2.4 기존 연구 분석을 통한 실험계획 및 방법 설정

초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 대상 매질의 광물 및 물성 변화 분석 사례들의 내용을 종합 분석해 보면 Ikuo et al. (2005)은 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 광물 입자들 간의 결합력 감소로 인한 공극 구조 및 크기 변화가 발생하며 이는 암석의 투과율에 영향을 미친다고 하였다. 그리고 Shao et al. (2011) 및 고민정 등 (2011)은 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수는 암석의 내부 조직에 영향을 미칠 뿐만 아니라 암석표면에서의 광물의 용해 및 침전현상을 유발 시키며 이러한 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 광물의 반응 및 풍화는 비교적 짧은 시간 안에 일어날 수 있다고 하였다. CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 광물학적 변화 연구 외에 Oikawa et al. (2008) 및 Guen et al. (2007)은 초임계 CO<sub>2</sub> 주입은 암석 시료의 변형 속도 증가 및 탄성계수, 포아송비의 변화를 야기 시키며 암석의 크리프 거동에도 영향을 미친다고 하였다. 이러한 변화는 유체량, 유체속도, 염수의 농도 그리고 암석 시료의 종류에 따라 그 정도가 다르지만 이러한 변수들의 영향을 최소화 하기 위해 온도 및 압력 조건들은 동일하게 하고 물에 의한 암석의 손상 정도와 비교를 통해 CO<sub>2</sub>에 의한 영향 정도를 파악하고 있다.

위에서 언급한 암석의 광물 변화 분석 연구와 역학적 성질 변화 연구에서의 공통된 논의점은 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 조직의 손상과 2차 광물의 생성은 저류층 암석의 공극률 및 강도와 같은 물리, 역학적 성질 변화를 야기 시킬 수 있다는 것이다. 이 때 물성의 변화 정도는 온도 및 압력조건에 영향을 받을 뿐만 아니라 염분의 농도 및 CO<sub>2</sub>의 밀도 등 많은 변수에 영향을 받을 수 있기 때문에 추가적인 연구가 필요하다고 보고 하고 있다. 따라서 주입된 CO<sub>2</sub>가 저장층 내 장기간 유지될 때 저류층 암반에 미치는 영향 분석을 위해 다양한 변수 조건들을 고려한 암석의 광물학적 변화에 의한 물성 및 역학적 성질 변화에 관한 연구가 요구 되지만 이러한 연구는 아직 많지 않다(Guen et al., 2007).

이에 본 연구는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 표면에서의 광물학적 변화를

유도하고 반응 전 후 암석 시험편의 역학적 성질 변화를 비교, 분석 하고  
 자 먼저 실험실 규모의 CO<sub>2</sub> 주입환경 모사를 위한 방법을 고안하였다. 실험실  
 규모로 CO<sub>2</sub>저장부지와 유사한 환경을 구현하는 것과 동시에 암석과  
 초임계 CO<sub>2</sub>를 장시간 반응시키기 위해서는 압력 및 온도를 조절하여 지  
 속적으로 CO<sub>2</sub>를 초임계 상태로 유지시키기 위한 고온고압반응기가 필요  
 하다. 고온고압반응기는 Figure 2.15의 모식도와 같이 테플론으로 코팅된  
 용기를 밀봉하고 반응기 내 가스를 주입함과 동시에 주변의 열선을 통해  
 온도를 조절하여 챔버 내부의 압력을 조절하는 방식으로 제작된다.

본 연구에서는 고온고압반응기와 온도 및 압력 컨트롤러를 이용하여 초  
 임계 CO<sub>2</sub> 주입환경을 구현한 후 반응기 챔버 내에 암석 시료를 넣고 약  
 2주간 초임계 CO<sub>2</sub>에 노출 시켜서 암석의 광물학적 변화를 유도하였다. 이  
 때 시험 대상 암석은 저류층 내에서 덮개암 및 저장층 역할을 하는 셰일  
 및 사암으로 하였다. 각 시료는 국내 충청남도 보령 지역에서 채취한 보  
 령 셰일 및 사암으로 시료의 크기는 시료에 대해 시행하고자 하는 시험에  
 따라 NX 크기(D: 52 mm L: 110 mm) 또는 BX 크기(D: 38 mm L: 70 mm)가 되  
 도록 하였다.

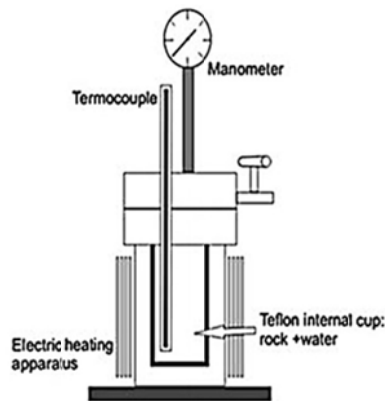


Figure 2.15 Schematic diagram of high pressure-temperature reactor (Ketzner et al., 2009)

Shao et al. (2011a)가 보고한 바와 같이 암석 표면에서의 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수에 의한 광물의 변화는 Figure 2.16과 같이 덮개암의 하부면 또는 저장층 상부 면에서 작용할 수 있기 때문에 중요하며, 본 연구에서도 염수의 유무 및 농도에 의한 영향을 분석 하고자 세가지 경우의 주입환경 (초임계CO<sub>2</sub>-암석, 초임계CO<sub>2</sub>-물-암석, 초임계CO<sub>2</sub>-염수(1M)-암석)을 모사하여 그 영향을 분석하였다. 추가적으로 같은 온도 조건 하에 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되지 않은 물과 염수에도 암석을 2주간 반응 시켜 초임계 CO<sub>2</sub>가 암석의 물성 변화에 미치는 정도를 명확히 파악 하고자 하였다. 그리고 각 주입 환경에 시험편들을 반응 시키기 이전에 시험편의 표면뿐만 아니라 내부까지 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수 또는 물에 반응 할 수 있도록 진공 포화기에 시료를 24시간동안 넣어 시험편 내부의 공극에 존재하는 공기들을 제거한 후 반응 실험을 실시하였다.

물과 염수를 고려한 초임계 CO<sub>2</sub> 영향 평가 실험 방법은 Shao et al. (2011b)가 제시한 바와 같이 암석 시험편을 증류수 또는 염수에 포화 시키고 이 포화 용기를 고온고압 반응기 챔버 내에 넣은 후 CO<sub>2</sub>를 주입하는 것과 동시에 온도를 상승시켜 챔버 내부를 초임계 환경으로 유지시키는 방식으로 하였다(Figure 2.17).

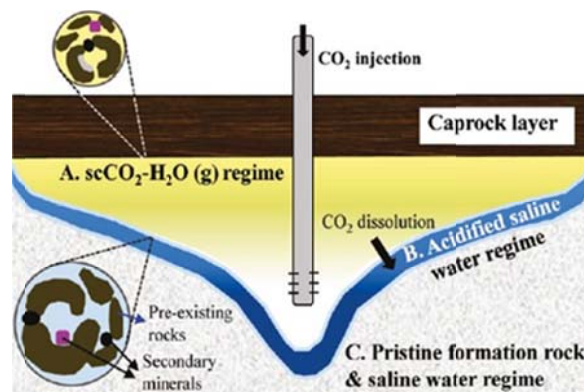


Figure 2.16 Schematic diagram of potential CO<sub>2</sub>-saline water-rock interaction in CCS (Shao et al., 2011b)

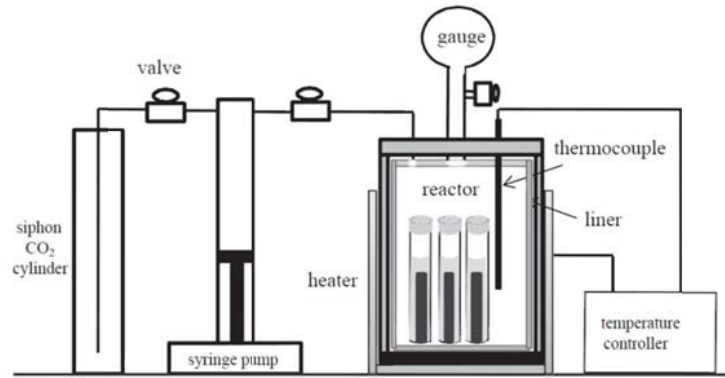


Figure 2.17 A schematic of the experimental system for the interaction of CO<sub>2</sub> and brine (Shao et al., 2011a)

이 때 본 연구에서는 실제 저장부지와 비교하여 상대적으로 짧은 기간 (2주~4주)동안 반응시켜야 하는 실내 실험의 시간적 한계를 극복하기 위하여 일반적인 주입환경(50 °C/ 10 MPa) 보다 높은 온도인 90 ~ 100 °C에서 챔버 내 압력을 10 MPa로 유지하여 초임계 환경을 모사하였다.

챔버 내부를 관찰 할 수 있는 외부의 창이 설계되지 못하였기 때문에 반응기 컨트롤러를 통해 관찰 가능한 온도 및 압력을 측정하여 챔버 내부의 환경을 추정하였다. 실내실험의 시간적 한계를 극복하기 위한 방안들은 기존의 실내 실험 연구들(Suto et al., 2007; Kaszuba et al., 2002)에서 제시되었으며, 빠른 반응 모사를 위해 압석 시험편의 사이즈를 최대한 작게 하거나, 실제 지중저장 조건 보다 높은 온도 또는 압력인 200~250 °C / 10~25 MPa 하에서 실험을 진행하는 방법 등으로 보고하고 있다

이러한 환경 하에서 2주간 반응 시킨 시료를 챔버 에서 꺼내 반응 전과 반응 후의 시료에 대해 파괴 강도 및 공극률 등 물성 변화를 관찰하고자 파괴 및 비파괴 실험을 하였다. 모든 시험편들은 챔버 에서 꺼낸 후 105±2 °C의 건조기 속에서 24시간 정도 건조시킨 후 물성 변화 실험을 실시하였다.

파괴 실험은 삼축압축실험과 단축압축실험을 하였으며 비파괴 실험은 탄성과 속도 측정 및 X-선 단층촬영을 실시하였다. 그리고 초임계 CO<sub>2</sub>에

Table 2.1 The measuring properties from the tests according to the reaction condition

Test	Reaction condition <sup>1)</sup>	Measuring properties <sup>2)</sup>
Uniaxial compression test	Case R, W, B, C, WC, BC	$E, \nu, \sigma_{cc}, \sigma_{ci}, \sigma_{cer}, \sigma_y$
Triaxial compression test	Case R, C	$\sigma_t, \sigma_y, c, \phi$
Swelling displacement measurement	Case R, W, B, C, WC, BC	$\delta$
X-ray computed tomography	Case R, C	$\eta$
Seismic wave velocity measurement	Case R, W, B, C, WC, BC	$V_p, V_s$

1) Case R: Dry-rock, Case W: H<sub>2</sub>O, Case B: Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>,  
Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>

2)  $E$  : Elastic modulus,  $\nu$  : Poisson's ratio,  $\sigma_t$  : Tension stress  $\sigma_{cc}$  : Crack closed stress,  
 $\sigma_{ci}$  : Crack initiation stress,  $\sigma_{cer}$  : Crack energy release stress,  $\sigma_y$  : Peak stress  
 $c$  : Cohesion stress,  $\phi$  : Internal Friction angle,  $\delta$  : Swelling displacement,  $\eta$  : Porosity

의한 셰일 및 사암 시료의 잠재적 팽창 가능성을 알아보기 위하여 암석 시험편의 편평도 시험법(flatness test)을 응용하여 팽창 변위를 측정하였다

Table 2.1은 반응 조건에 대해 실시한 실험 항목 및 구하고자 하는 값들을 정리한 것이다. 각 반응 조건에 대한 설명은 표 밑에 정리 하였다. 그리고 Table 2.2는 각 반응 조건에 대한 암석 시험편의 개수 및 시료번호 표기방법과 수행된 실험의 종류를 정리 하였다. 시료의 표기에는 ‘암종(셰일: Sh or 사암: Sa)–반응조건(Case R or W, B, C, WC, BC)–시료번호’ 순으로 표기하였다.

본 연구에서 수행한 실내실험은 저류층 내 주입된 CO<sub>2</sub>의 장기적인 저장 기작 메커니즘과 지중저장 능력 및 안정성에 주요한 영향을 미치는 변수(온도, 압력, 염수의 농도, 염수–초임계CO<sub>2</sub>–암석반응에서의 광물학적 변화에 의한 암석의 역학적 성질 변화)들의 상호관계를 규명하는데 기초적인 자료로 활용될 수 있을 것이다.

Table 2.2 Test list of dry or reacted specimens

Specimen ID	Reaction Condition	Destruction test		Non-destruction test		
		Uniaxial Compression test	Tri-axial Compression test	Elastic wave velocity	X-ray computed tomography	Swelling Displacement measurement
Sh-R-1	Dry-rock		O			
Sh-R-2			O			
Sh-R-3			O			
Sh-R-4			O			
Sh-R-5			O			
Sh-R-6			O			
Sh-R-7			O			
Sh-R-8			O			
Sh-R-9	Dry-rock	O				
Sh-R-10		O				
Sh-R-11		O				
Sh-W-1	H <sub>2</sub> O	O		O		O
Sh-W-2		O		O		O
Sh-W-3		O		O		O
Sh-B-1	Brine(1M)	O		O		O
Sh-B-2		O		O		O
Sh-B-3		O		O		O
Sh-C-1	scCO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>		O			
Sh-C-2			O			
Sh-C-3			O			
Sh-C-4			O			
Sh-C-5			O			
Sh-C-6			O			
Sh-C-7			O			
Sh-C-8			O			
Sh-C-9	scCO <sub>2</sub>	O				
Sh-C-10		O				
Sh-C-11		O				
Sh-C-12		O		O		O
Sh-C-13		O		O		O
Sh-C-14				O		O
Sh-C-15		O		O		O
Sh-C-16		O		O		O
Sh-C-17		O		O		O

Table 2.2 Test list of dry or reacted specimens (continued)

Specimen ID	Reaction Condition	Destruction test		Non-destruction test		
		Uniaxial Compression test	Tri-axial Compression test	Elastic wave velocity	X-ray computed tomography	Swelling displacement
Sh-WC-1	scCO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	O		O		O
Sh-WC-2		O		O		O
Sh-WC-3		O		O		O
Sh-WC-4				O		O
Sh-WC-5		O		O		O
Sh-WC-6		O		O		O
Sh-BC-1	scCO <sub>2</sub> -Brine(1M)	O		O		O
Sh-BC-2		O		O		O
Sh-BC-3		O		O		O
Sh-BC-4				O		O
Sh-BC-5		O		O		O
Sh-BC-6		O		O		O
Sh-C-CT	scCO <sub>2</sub>			O		

1) Supercritical CO<sub>2</sub>

Table 2.2 Test list of dry or reacted specimens (continued)

Specimen ID	Reaction Condition	Destruction test		Non-destruction test		
		Uniaxial Compression test	Tri-axial Compression test	Elastic wave velocity	X-ray computed tomography	Swelling Displacement measurement
Sa-R-1	Dry-rock		O			
Sa-R-2			O			
Sa-R-3			O			
Sa-R-4			O			
Sa-R-5	Dry-rock	O				
Sa-R-6		O				
Sa-R-7		O				
Sa-W-1	H <sub>2</sub> O	O		O		O
Sa-W-2		O		O		O
Sa-B-1	Brine(1M)	O		O		O
Sa-B-2		O		O		O
Sa-C-1	scCO <sub>2</sub>		O			
Sa-C-2			O			
Sa-C-3			O			
Sa-C-4			O			
Sa-C-5	scCO <sub>2</sub>	O		O		O
Sa-C-6		O		O		O
Sa-C-7		O		O		O
Sa-C-8		O		O		O
Sa-WC-1	scCO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	O		O		O
Sa-WC-2		O		O		O
Sa-WC-3		O		O		O
Sa-WC-4		O		O		O
Sa-WC-5		O		O		O
Sa-BC-1	scCO <sub>2</sub> -Brine(1M)	O		O		O
Sa-BC-2		O		O		O
Sa-BC-3		O		O		O
Sa-BC-4		O		O		O
Sa-BC-5		O		O		O
Sa-C-CT	scCO <sub>2</sub>				O	



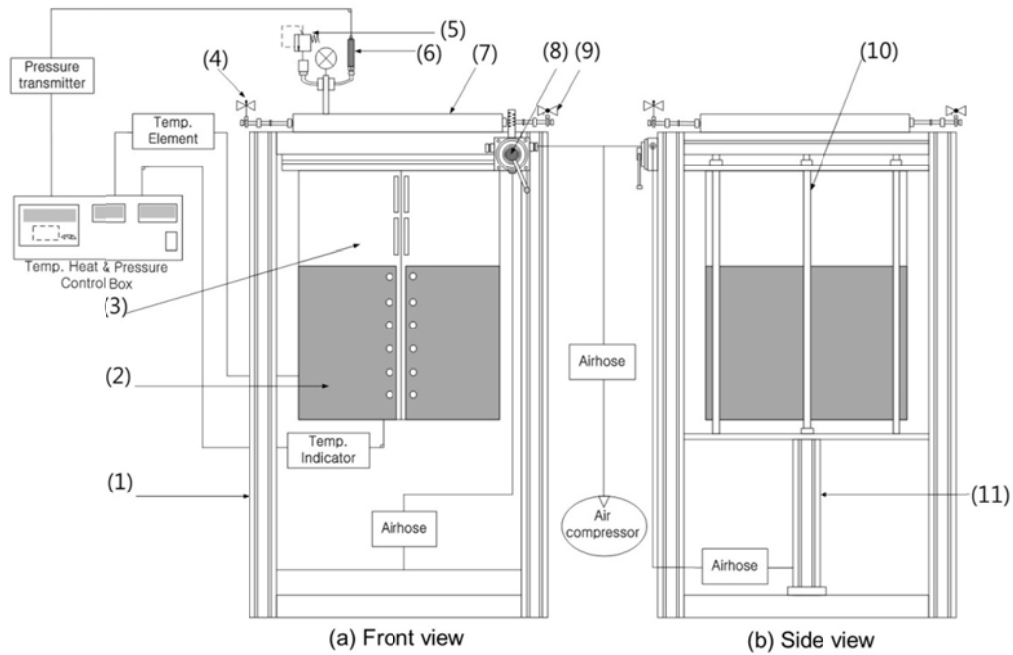
### 3. 초임계 CO<sub>2</sub>와 암석 반응 실험 고안

#### 3.1 실험 기기

본 연구에서 수행한 CO<sub>2</sub>의 초임계 상태 구현에는 서울대학교 암반공학 연구실이 보유하고 있는 대용량의 고온고압반응기(Reaction Engineering 社)를 이용하였다(Figure 3.1). 반응기의 구성부분은 본체, 반응챔버, 온도제어 시스템, 압력게이지, 배기용 밸브 및 주입 밸브 그리고 반응챔버의 리프팅을 담당하는 에어펌프로 구성 되어 있다. Figure 3.1은 실제 반응기의 모습이며, Figure 3.2는 고온고압반응기의 주요 부위와 명칭을 나타낸 것이다.



Figure 3.1 A view of high pressure-temperature reactor of 30L in volume



- |                   |                             |
|-------------------|-----------------------------|
| (1) Frame         | (2) Band Heater             |
| (3) Chamber       | (4) Injection valve         |
| (5) Relief valve  | (6) Pressure Gauge          |
| (7) Reactor cover | (8) Chamber lift controller |
| (9) Vent valve    | (10) Chamber rail           |
| (11) Air pump     |                             |

Figure3.2 Schematic diagram of the high temperature & pressure reactor

온도제어시스템은 온도 센서, 온도 컨트롤러, 히터로 이루어져 있으며, 반응기의 최대 온도 용량은 250℃이다. 이때 온도 컨트롤러는 PID(Proportional Integral Differential) 제어방식을 사용하며 설정온도 부근까지는 전력이 최대로 공급되고 설정온도에 도달 후에는 전력을 적절하게 공급하여 온도의 편차를 극소화 함과 동시에 온도의 안정성을 유지 하도록 하였다. 또한 온도 센서는 히터 및 챔버 내부에서 동시에 측정 하도록 하여 온도를 정확히 제어하였다. 또한 반응 챔버의 최대 압력 용량은 15 Mpa로서 고압에

견딜 수 있도록 stainless steel 재질의 내압용기로 구성되어 있으며 안전밸브는 스프링 형식으로 용기 내부의 압력이 설정압력 이상이 되면 유체를 배출하여 압력을 감소시키는 역할을 한다.

기존의 고온고압반응기를 이용한 실내 실험 연구들(Ikuo et al., 2005; Shao et al., 2011a)이 가로 세로 길이가 1 cm에서 2.5 cm인 작은 사이즈의 직육면체 암석 시료 또는 암석 파우더를 반응시키기 위하여 작은 용량의 고온고압반응기를 사용한 것에 비해 본 실험에서는 사이즈가 큰 암석 코어 시료 뿐만 아니라 동시에 많은 개수의 시료를 반응시킬 수 있도록 대용량의 반응기를 사용한 것이 특징이다. 사이즈가 큰 시료를 반응 시키는 이유는 본 연구에서 역학적 성질 변화 관찰을 위해 반응시킨 시험편들에 대해 단축 및 삼축압축 실험을 실시하였는데 이 때 요구되는 시험편의 사이즈가 NX 크기(D: 52 mm L: 110 mm) 또는 BX 크기(D: 38 mm L: 70 mm)이기 때문이다. 다만, CO<sub>2</sub>기체를 챔버 내에 직접 주입하여 8 MPa 이상의 압력을 형성하여 조절할 경우 소모되는 기체 CO<sub>2</sub>의 부피가 지나치게 많아지는 문제점이 발생하였다. 따라서 기존의 고온고압반응기의 압력 조절 시스템(가스 용기, 레귤레이터, 시린지펌프)을 통해 CO<sub>2</sub>가스를 주입하는 방법은 사용하지 않고 작은 부피로 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 발생시킬 수 있는 드라이아이스를 챔버 내부에 직접 넣어 승화되는 CO<sub>2</sub>로 내부압을 상승시키고 배기용 밸브를 통해 압력을 조절하는 방식으로 실험을 진행하였다.

### 3.2 고온고압반응기 내 CO<sub>2</sub> 주입량의 결정

위에서 언급한 바와 같이 드라이아이스만을 이용하여 챔버 내부 압력을 조절해야 하는 상황에서 가장 선결되어야 하는 문제는 30 L인 대용량 챔버 내부를 고압인 실험 조건을 만족시키는 상태까지 만들 수 있는 드라이아이스의 양, 즉 CO<sub>2</sub> 주입량의 결정이다.

이론적으로 고체 상태인 드라이아이스가 승화 할 때 발생하는 기체 CO<sub>2</sub>의 양은 온도와 압력의 함수로 측정한 결과로부터 구해질 수 있으며 이때 압력(P), 부피(V) 그리고 온도(T)의 상관관계를 통해 상태방정식으로 표현할 수 있다. 가장 간단한 형태의 상태 방정식은 이상기체 상태방정식 (ideal gas equation of state)이지만 이상기체 상태방정식의 적용 가능 범위는 이상기체를 가정할 수 있는 저압영역에 해당되므로 본 연구의 대상인 고온 고압 상태에는 적절치 않다. 하지만 타 상태 방정식 계산 결과를 통한 CO<sub>2</sub> 주입량 결정을 비교 분석하는데 기준이 될 수 있으므로 이상기체 상태 방정식을 비교 목적으로 사용하였다. 따라서 이상기체 방정식 이외에 상태 방정식 중 3차 상태 방정식에 해당되는 van der Waals 상태 방정식을 이용하여 CO<sub>2</sub> 주입량을 추정하였다. 이때 3차 상태 방정식은 기상과 액상의 거동을 모두 설명할 수 있는 방정식으로서 van der Waals의 상태 방정식은 이 중 가장 간단한 형태로서 이상기체 상태 방정식을 바탕으로 실제기체의 경우에 맞게 보정한 식이다.

이상기체 상태방정식은 분자 간에 상호 작용하는 힘이 무시할 만한 이상적인 상황에 적용되며 기체 분자 운동이론(Kinetic theory)의 기본이 되는 식으로서 다음의 식 (3.1)과 같이 유도된다.

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (3.1)$$

여기서 P는 압력(atm), T는 온도(K), V는 부피(L), n은 기체의 몰수 이고 R은 기체 상수를 의미하며  $8.3143(m^3 \cdot Pa \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ 의 값을 가진다. 또한 이 식에서의 기체 몰수에 해당되는 n 값은 CO<sub>2</sub>의 분자량이 44 g인 점을 참고하여 반응기 내에 들어갈 드라이아이스 양에 따라 계산되었다. van der Waals 상태 방정식은 분자간 상호작용과 분자가 차지하는 부피를 고려하여, 실제기체의 상태를 나타내기 위해 J.D. van der Waals 가 1873년에 도입

한 상태 방정식으로 다음의 식 (3.2)와 같이 표시된다.

$$\left( P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT \quad (3.2)$$

여기서 상수  $a$  와  $b$  는 van der Waals 계수로 각각 분자간의 힘 과 입자의 부피에 관한 상수로 단위는  $atm \cdot L^2 / mol^2$  과  $L / mol$  이다. 이 상수들은 온도에는 무관하지만 기체의 종류에 따라 값이 다르다. 다음의 Table 3.1은 기체의 종류에 따른 van der Waals 계수를 정리한 표이다.

Table 3.1 van der Waals coefficient for different gases

van der Waals coefficient	$a \text{ ( atm} \times L^2 / mol^2 \text{ )}$	$b \text{ ( L / mol )}$
$CH_4$	2.273	$4.31 \times 10^{-2}$
$CO$	1.453	$3.95 \times 10^{-2}$
$CO_2$	3.610	$4.29 \times 10^{-2}$
$H_2O$	5.464	$3.05 \times 10^{-2}$
$N_2$	1.352	$3.87 \times 10^{-2}$
$O_2$	1.364	$3.19 \times 10^{-2}$

위의 상태 방정식 들을 이용하여 반응기 챔버 내부를 초임계 환경인 고온 고압(10 MPa/90~100 °C)상태로 만들기 위해 필요한 드라이아이스 양을 추정하였다. 이상 기체 상태방정식과 van der Waals 상태방정식을 사용하여 추정된 드라이아이스양은 각각 약 4.5 kg과 6 kg 이었다. van der Waals 상태 방정식이 보다 실질적인 기체의 거동을 모사한다는 점에서 van der Waals 상태 방정식을 통해 추정된 주입량을 기반으로 초임계 환경 모사 실험을 실시하였다. 모사 실험은 30 L의 챔버 내부에 약 6 kg 의 드라이아이스를 넣은 후 반응기 내부에서 승화되는  $CO_2$ 에 따른 상승하는 압력과 온도를

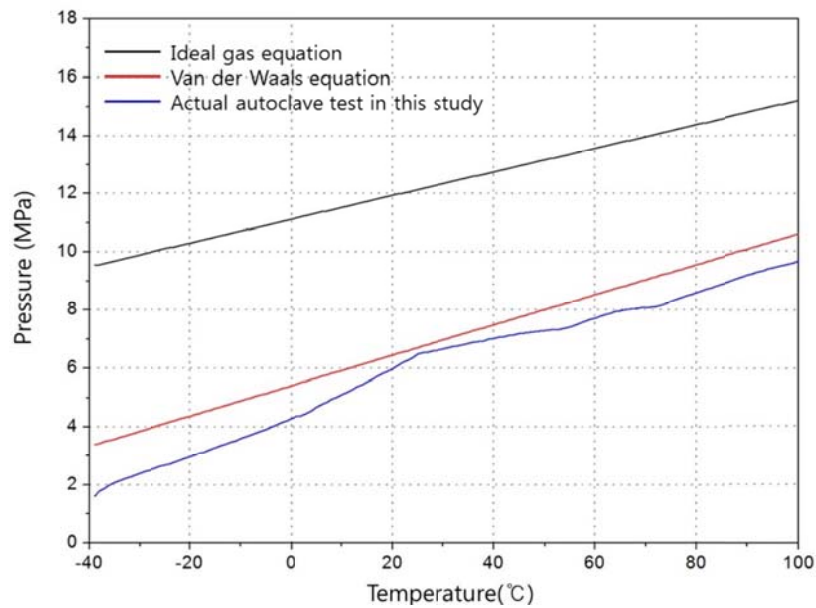


Figure 3.3 Correlation between temperatures and pressure of CO<sub>2</sub> in the reactor chamber

측정하였으며, 그에 따른 압력 및 온도 간의 상관관계를 구현하여 이론적인 상태방정식을 통해 추정된 값들과 비교하여 보았다.

Figure 3.3에서 나타난 바와 같이 이상 기체 상태방정식에 의해 추정된 챔버 내 온도상승에 따른 압력의 증가 양상은 본 연구에서 수행한 실제 초임계 환경 모사 실험에서 측정된 결과들과 매우 상이함을 알 수 있다.

이에 반해 van der Waals 상태 방정식을 통해 추정된 온도와 압력 상관관계는 실제 챔버 내 CO<sub>2</sub>의 거동을 흡사하게 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 추후 대용량 고온고압 반응기를 이용한 CO<sub>2</sub> 초임계 환경 모사 실험에 van der Waals 상태 방정식을 이용해 드라이 아이스 주입량을 추정하였다.

### 3.3 온도-압력 조건에서 CO<sub>2</sub>의 상 변화 및 열역학적 성질

본 실험에서 살펴보고자 하는 초임계 CO<sub>2</sub> 주입 환경에 노출된 암석의 물성 변화에 영향을 미치는 인자에는 염수의 염분 조건뿐만 아니라 반응

기 내 유지되고 있는 온도 및 압력과 그에 따른 CO<sub>2</sub>의 열역학적 상태들로 구분할 수 있다. 이 때 CO<sub>2</sub>의 열역학적 상태는 CO<sub>2</sub>의 내부 에너지(internal energy)나 엔탈피(enthalpy) 외에 Figure 3.4의 밀도(density), Figure 3.5의 점성(viscosity), 그리고 Figure 3.6의 비열(specific heat) 등과 같은 CO<sub>2</sub>의 물성들에 의해 구분되며 압력 및 온도에 따라 그 특성이 달라진다. 이러한 CO<sub>2</sub>의 물성 변화는 기상(vapor), 액상(liquid), 초임계(supercritical)상으로의 변화에 따르기도 하지만 같은 상에서도 압력 및 온도 조건에 따라 그 물성이 각기 다르다. 특히 Figure 3.4와 3.5에서 보는 바와 같이 임계점(critical point, 73.9 bar, 31.1 °C)근처에서 CO<sub>2</sub>의 밀도와 점성이 급격히 변화함을 알 수 있다. 실제로 저류층 내 지중저장조건에서 CO<sub>2</sub>의 상(phase)과 그에 따른 CO<sub>2</sub>의 물성 변화는 지중저장의 성공을 결정하는 매우 중요한 요소로서 효율적이고 안전한 지중저장을 위한 주요 연구 대상이 되고 있다(최원우 등, 2009; 허철과 강성길, 2008).

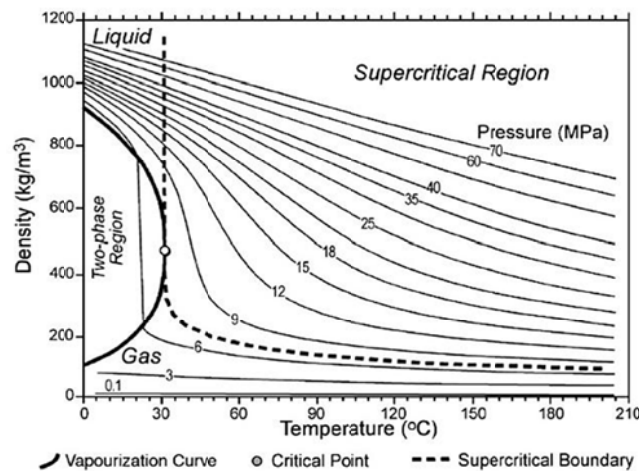


Figure 3.4 Variation of CO<sub>2</sub> density as a function of temperature and pressure (Bachu, 2003)

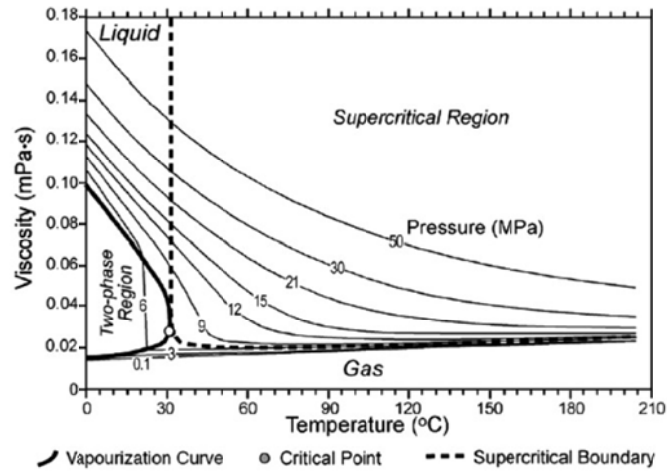


Figure 3.5 Variation of CO<sub>2</sub> viscosity as a function of temperature and pressure (Bachu, 2003)

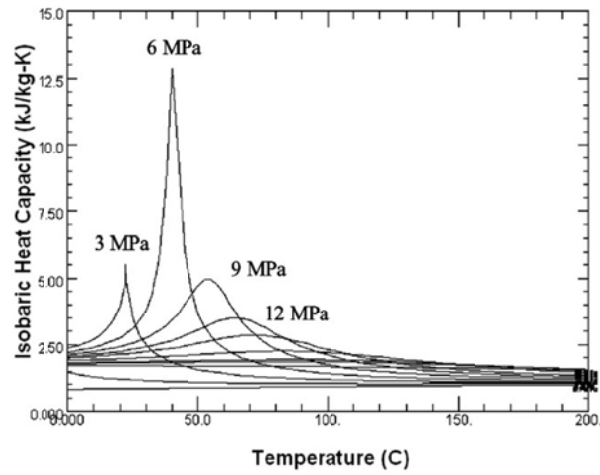


Figure 3.6 Variation of CO<sub>2</sub> heat capacity as a function of temperature and pressure (허철과 강성길, 2008).

따라서 반응기 내 챔버에서 일정한 온도 상승을 통해 고체 CO<sub>2</sub> 에서 초임계 CO<sub>2</sub>로 상변화를 유도한 뒤 압력을 유지하는 본 연구의 특성 상 CO<sub>2</sub>의 상변화 과정을 추정하는 것이 우선적으로 필요하다. 그리고 초임계 CO<sub>2</sub>와 암석 시험편과의 반응 실험 시 유지되는 온도 및 압력 조건에서의 초임계 CO<sub>2</sub>물성이 중요한 인자가 될 수 있으므로 그 특성을 파악하는 것 역시 중요하다. 이는 2.4 절에서 언급한 바와 같이 본 연구가 실내 실험의



시간적 한계를 극복하기 위하여 일반적인 주입환경 보다 높은 온도범위 (90 ~ 100℃)에서 초임계 환경을 모사하였는데 이러한 환경에서의 CO<sub>2</sub> 물성은 같은 초임계상에 존재하고 있는 CO<sub>2</sub>와는 또 다른 물성을 가질 수 있기 때문에 의의가 있는 것으로 판단하였다.

우선 온도 압력 변화 조건에서 챔버 내에서 형성되는 이산화탄소의 상 변화 양상은 내부를 관찰할 수 있는 외부의 창이 존재하지 않았기 때문에 확인할 수 있는 방법이 없었다. 따라서 초임계 CO<sub>2</sub> 환경 구현 시 측정했던 챔버 내부의 온도-압력 상관관계를 열역학 방정식에 의해 이론적으로 구한 CO<sub>2</sub>의 상평형도 그래프에 함께 도시하여 상 변화 특성을 고찰하고자 하였다(Figure 3.7). CO<sub>2</sub>의 상변화 과정을 예측해 본 결과 챔버 내에서 고체 CO<sub>2</sub>는 챔버 내 온도가 상승함에 따라 빠르게 승화되어 챔버 내부의 압력을 급격히 상승시키는 것으로 나타났다. 이에 고체 CO<sub>2</sub>에서 바로 액상의 CO<sub>2</sub>로 상변화가 일어나게 되고 약 -5 °C / 4 MPa 의 상태를 지나서는 온도의 상승에 따라 압력 또한 선형적인 형태로 증가하는 것으로 나타났다. 지속적인 온도와 압력의 상승에 따라 CO<sub>2</sub>는 임계점 보다 더 높은 온도에서 초임계상으로 변화하는 것으로 나타났으며 이 때의 온도 및 압력 상태는 약 56 °C / 73.8 bar 정도인 것으로 보인다. 추후 챔버를 약 100 °C 까지 가열한 후 온도를 유지 했을 경우 내부 압력은 약 98 bar까지 상승하여 초임계 환경을 유지하는 것으로 나타났다.

다음으로는 이때 유지되는 온도 압력 조건에서의 초임계 CO<sub>2</sub>의 물성을 파악하고자 하였다. 위에서 언급한 바와 같이 CO<sub>2</sub>의 물성은 열역학적 상태변화, 즉 상변화에 의해 크게 달라지지만 온도 압력에 따라 큰 변화를 보이기도 한다. CO<sub>2</sub>와 같은 유체의 경우 이러한 물성 변화는 몰(mole)부피를 온도와 압력의 함수로 측정한 결과로부터 구해질 수 있으며 이는 상태 방정식 형태로 나타낼 수 있다. 일반적으로 상태 방정식은 3.1.2 절에서 언급한 이상기체 상태방정식(ideal gas equation) 과 3차 상태방정식(cubic equation of state) 외에도 비리얼 상태방정식(Virial equation of state) 으로 분류할 수 있다.

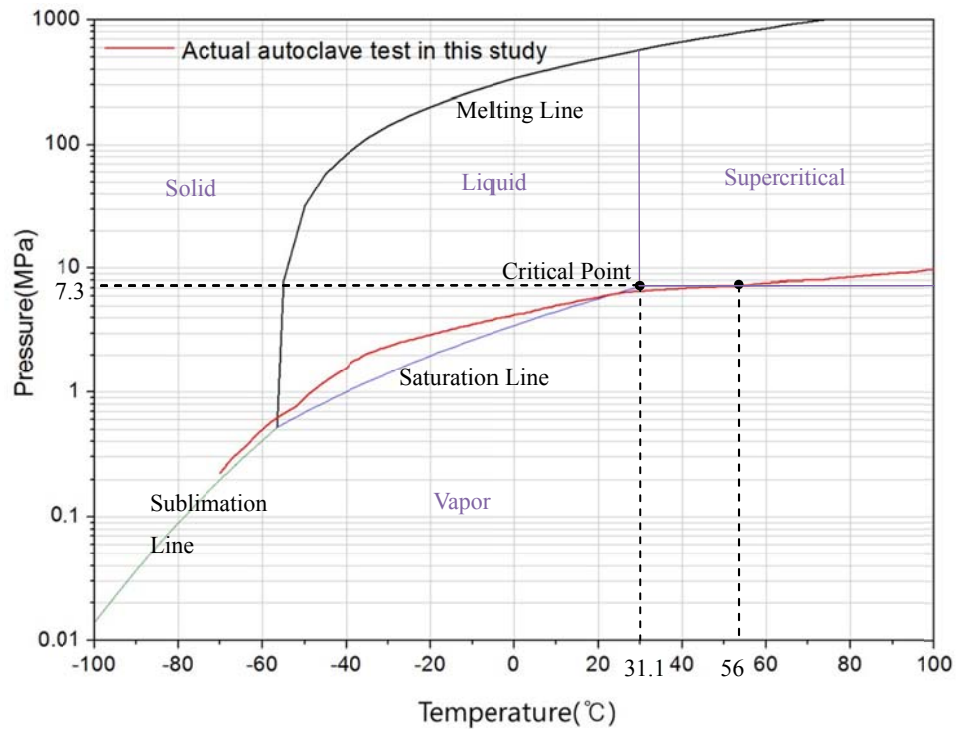


Figure 3.7 Theoretical CO<sub>2</sub> phase envelope and CO<sub>2</sub> phase change process in the reactor

이 중 물 부피에 대한 기상과 액상의 거동을 모두 잘 나타내고 간단하게 설명할 수 있는 3차 상태방정식이 가장 많이 쓰이고 있다. 3차 상태방정식은 실제 기체를 표현하기 위해 이상기체 상태방정식을 여러 가지 형태로 변환한 식으로 3.1.2절에 나타낸 van der Waals 상태 방정식이 최초의 3차 상태방정식 이라고 할 수 있다. van der Waals 상태방정식 외에도 기체 입자의 상호작용과 기체 입자의 부피를 보정하는 항을 보완 및 수정하여 실제기체의 온도와 압력에 대한 거동을 예측하고자 하는 많은 연구가 있었으며 그 결과 여러 가지 상태방정식이 등장하였다(허철과 강성길, 2008). 이러한 여러 가지의 3차 상태방정식 중 Peng-Robinson 상태 방정식은 기체 입자의 부피를 보정하는 항이 2차항까지 설정되어 있기 때문에 고압의 기체나 분자량이 큰 기체에 대해서 상거동(phase behavior)을 예측하는데 정확할 수 있다는 장점이 있다. 이와 관련하여 허철과 강성길(2008)은 CO<sub>2</sub>

해양지중저장 처리를 위한 공정 설계에 사용되는 열역학 상태방정식들의 정확성 및 상호 분석을 위해 실험 데이터와 비교하여 그 결과를 보고한 바 있다. 연구에 의하면 3차 상태 방정식 중 CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리의 저장지 조건인 고온·고압의 초임계 상태에서 Peng-Robinson 상태방정식과 Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식이 CO<sub>2</sub>의 열역학 상태량을 비교적 잘 예측하기 때문에 초임계 조건의 공정 설계 시 이들 상태방정식의 사용이 적절하다고 결론 내리고 있다. 기상-액상 평형상태의 계(system)에 적용되는 Peng-Robinson 상태방정식은 아래의 식 (3.3)와 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.3)$$

여기서 매개변수  $b$ 는 임계온도와 임계압력 간의 함수이고,  $a$ 는 임계온도와 임계압력 외에 온도와 이심인자(acentric factor)를 통해 나타낼 수 있다. 여기서 이심인자는 상태방정식이 상의 거동을 잘 나타내기 위해서는 넓은 범위의 온도와 압력을 수용해야 하는데 이 때 환산온도(reduced temperature) 및 환산압력(reduced pressure)과 함께 사용되는 요소이다. 다음의 식 (3.4), (3.5) 와 (3.6)은 각각 환산온도, 환산압력 그리고 이심인자를 나타낸 식이다(허철과 강성길, 2008).

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c} \quad (3.4)$$

$$P_r \equiv \frac{P}{P_c} \quad (3.5)$$

$$\omega \equiv -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (3.6)$$

여기서  $T_c$ 는 임계온도(critical temperature),  $P_c$ 는 임계압력(critical pressure)을 나타낸다. 단일 성분(Pure component)일 경우의 Peng-Robinson 매개변수  $a$ ,  $b$ 는 아래의 식 (3.7)과 식(3.8)으로 표현되며 함수  $\alpha$ 는 식 (3.9)와 같이 이

심인자와 환산온도의 함수로 표현된다.

$$a = \alpha \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.7)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (3.8)$$

$$\alpha = (1 + 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})^2 \quad (3.9)$$

본 연구에서는 영국 내 에너지 생산 업체인 E.On UK 와 Department of Energy and Climate Change(DECC)에서 제공한 CO<sub>2</sub>에 관한 Peng-Robinson 상태방정식 결과값을 토대로 챔버 내 초임계 환경(100℃/10 MPa)에서의 CO<sub>2</sub> 물성을 추정하였다. 아래의 결과값들은 다상 유체의 공정 모델링 프로그램인 Multiflash ver. 3.4(Infochem Computer Services, Ltd.)를 이용하여 계산되었으며, 온도 및 압력에 대해 총 7개의 CO<sub>2</sub> 물성을 나타내고 있다 (Appendix A). Table 3.2는 온도가 100℃ 이고 압력이 100 bar 일 경우에 초임계 CO<sub>2</sub>가 가지는 물성들을 나타낸 것이며, 이를 통해 본 연구에서 유지되는 온도 압력 조건에서의 CO<sub>2</sub>의 물성을 파악하였다.

Table 3.2 Supercritical CO<sub>2</sub> properties calculated by Peng-Robinson EoS

Properties at 100℃/100 bar	Value	Unit
Density	190.31	kg / m <sup>3</sup>
Specific heat capacity (constant volume)	0.790	kJ / kgK
Enthalpy	-7.6	kJ / kg
Entropy	-0.821	kJ / kg
Speed of sound	276.7	m / s
Compressibility	0.745	N / A
Viscosity	0.0231	cP

## 4. 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 팽창성 분석

### 4.1 기본배경

CO<sub>2</sub> 지중 저장 시 저장층의 덮개암 역할을 하는 셰일은 입도 0.005 mm 이하의 세립질 점토 입자로 구성된 퇴적암이며 층리가 잘 발달되어 있는 것이 특징이다. 이러한 셰일 내 포함된 스멕타이트(smectite), 버미큘라이트(vermiculite), 몬모릴로라이트(montmorillonite)와 같은 점토 광물은 층간 결합력이 약해 다른 이온이나 물 분자가 이 층간에서 자유롭게 교환될 수 있어 팽윤성(swelling)이나 팽창성(expansion)이 매우 높은 것으로 보고되고 있다(이병주와 선우준, 2009). 이미 석유공학 분야에서는 석유 시추 시 시추공 주위에서 발생하는 셰일의 스웰링 현상을 연구하여 시추공의 안정성을 논의함은 물론 셰일의 스웰링 현상으로 인해 추가로 발생할 수 있는 시추 비용을 절감하려는 노력을 하고 있다. CO<sub>2</sub> 지중 저장 시 CO<sub>2</sub>를 주입하게 되는 저장층 역시 셰일이 덮개암 역할을 하고 있다는 점에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 시료의 스웰링 현상은 검토할 필요가 있다. 실례로 Binyam et al. (2011)은 셰일 내 포함된 녹니석(chlorite)이 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 하면 팽창성 광물 중 하나인 스멕타이트(smectite)를 형성한다고 보고한 바있다. Alemu et al. (2011)은 탄산염 셰일(carbonate rich shale)과 점토셰일(clay shale) 암석 가루 시험편을 초임계 CO<sub>2</sub>-염수 혼합 용액에 약 1~5주간 반응 시키는 실험을 하여 광물의 용해 및 생성을 관찰 하였다. 실험 결과에 의하면 점토셰일은 반응 전 후에 따른 광물의 용해 및 새로운 광물 침전과 같은 변화 양상을 나타내지 않았지만, 탄산염 셰일의 경우 탄산염 광물(ankerite, calcite)의 용해 및 재결정과 사장석(plagioclase)의 용해 그리고 점토광물의 형성이 관찰된다고 하였다(Figure 4.1). 이 중 반응 전 시료에 포함되어 있던 녹니석(chlorite)과 일라이트(illite)와 같은 점토 광물이 팽창성 점토 광물인 스멕타이트(smectite)를 형성 시키며 5주 반응 후에는 약 2/3 정도 가량의 점토광물이 팽창성 점토 광물로 변화 된다고 분석하였다(Figure 4.2).

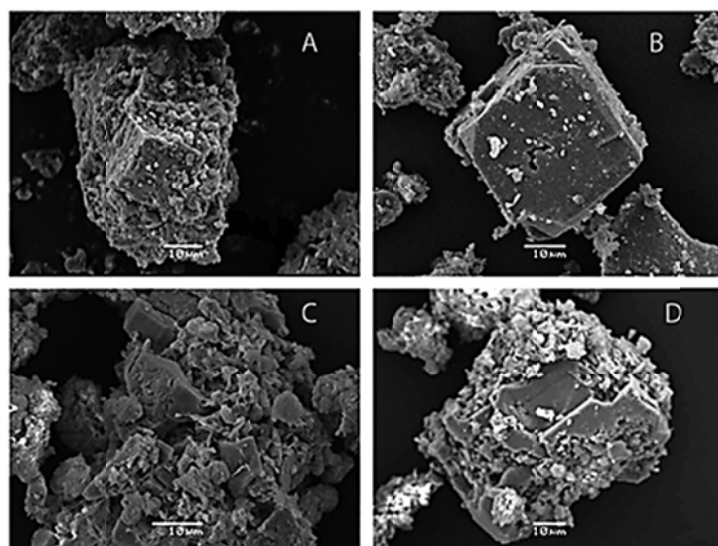


Figure 4.1 SEM pictures of the carbonate-rich shale showing calcite crystal evolution and precipitation of secondary clay minerals (smectite). (A) calcite crystal before reaction, (B) calcite crystal (larger) after 2 weeks of reaction, (C) re-precipitation of smaller (finer) calcite with clay minerals after 5 weeks, (D) calcite crystal growth with clay minerals after 5 weeks (Alemu et al., 2011)

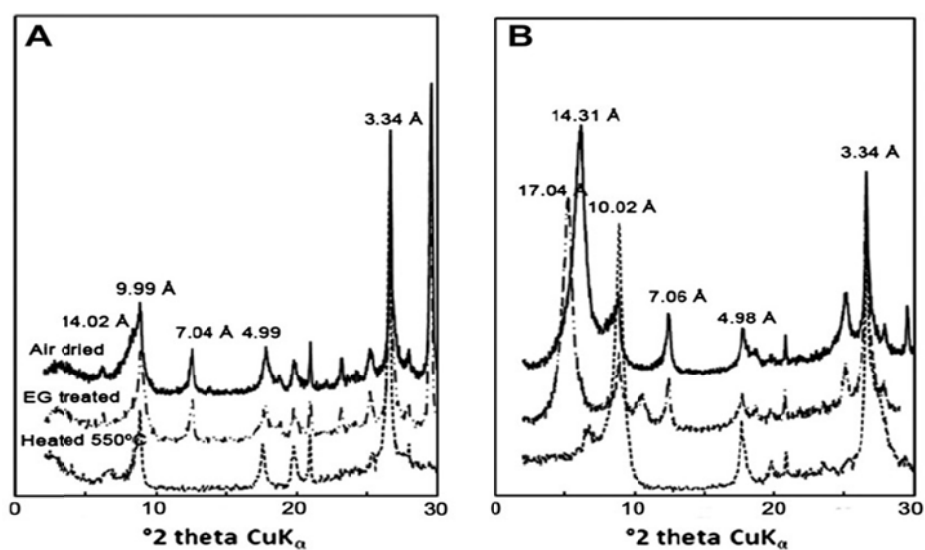


Figure 4.2 XRD plot of oriented clay fraction of the carbonate-rich shale. (A) un-reacted material, (B) after 5 weeks reacting with CO<sub>2</sub>-brine showing the formation of expanding clay (smectite) at 14.3 Å (Alemu et al., 2011)

이에 본 연구에서는 우선 셰일 및 사암의 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 셰일 내 녹니석의 존재 유무 및 암석 시료의 광물 조성비 등을 파악하고자 하였다. XRD 분석법은 X 선을 광물 결정에 부딪혀 일부 회절되는 X 선의 회절각과 강도를 측정하는 방법으로 분석기법이다. 이 때의 회절각과 강도가 물질의 구조상 고유한 것이기 때문에 이러한 회절 X선을 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다. 다음의 Table 4.1은 셰일 및 사암에 대하여 XRD 분석을 실시하여 얻은 광물 조성비를 나타낸 것이다. XRD 분석 결과 셰일 내에 녹니석(chlorite) 광물이 포함되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며 사암의 경우 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응성이 큰 것으로 보고된 방해석(calcite)이 소량 포함되어 있는 것으로 나타났다.

Table 4.1 Mineral composition of shale and sandstone by X-ray diffraction (semi-quantitative)

(a) Shale

Mineral	조성비(%)	비고
Muscovite	47.1	백운모
Quartz	39.3	석영
Chlorite	13.6	녹니석

(b) Sandstone

Mineral	조성비(%)	비고
Quartz	60.3	석영
Muscovite	19.4	백운모
Albite	15.9	조장석
Orthoclase	3.7	정장석
Calcite	0.7	방해석

이에 본 연구에서는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 세일의 팽창성을 검토하기 위하여 반응 전, 후의 시험편에 대해 세일의 층리에 수직한 축 방향으로의 변위를 측정하였다. 물에 의한 세일의 팽창성에 관한 연구(Wong, 1998; Hawlader et al., 2003)에 의하면 시험편의 모든 방향에서의 구속압을 배제한 자유 팽창 실험을 실시할 경우 세일은 횡방향에 대한 축방향 팽창 변형률 비가 약 1.74 ~ 4.52정도로 나타난다고 보고하고 있다. 본 연구는 고온고압 반응기 챔버 내부에 암석 시험편을 넣어 구속이 없는 상황에서 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 시키는 실험의 특성 상 자유 팽창 실험이라고 간주 할 수 있다. 따라서 그 영향이 더 크다고 보고된 세일의 층리에 수직한 축 방향 팽창 변위를 측정하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 팽창 가능성을 분석하고자 하였다. 그리고 세일 암석 시료와 비교하여 사암 시료에 대해서도 같은 방법으로 팽창 변위를 측정하여 그 결과를 비교 분석하였다.

## 4.2 암석 팽창변위 측정 방법

팽창 변위는 5가지 환경(Case W, B, C, WC, BC) 하에 2주간 반응시킨 시험편에 대하여 반응 전 후의 높이를 측정하여 비교 분석하였다. 세일은 Case W, B의 시험편의 경우 각각 3개, Case C, WC, BC는 각각 6개씩 변위 측정을 하였으며, 사암은 Case W, B의 경우 각각 2개, Case C는 4개 그리고 Case WC, BC의 시험편은 각각 5개씩 변위를 조사하였다. 미세한 팽창 변위 측정을 위해서 암석 시료의 편평도 시험 (flatness test) 방법에 근거하여 실험을 실시하였다. 먼저 윗면을 Plane 1, 아랫면을 Plane 2 로 명명하고, 윗면과 아랫면에 중앙점을 각각 표시하였다. Figure 4.3에 나타난 바와 같이 시료의 양 종단면에 지름이 약 36 mm인 원(이하 circle 1)과 31 mm인 원(이하 circle 2)을 그리고 이 원 상에 각각 8개의 점을 동일한 간격으로 표시하여 한 면당 총 16개의 점을 표시하였다.



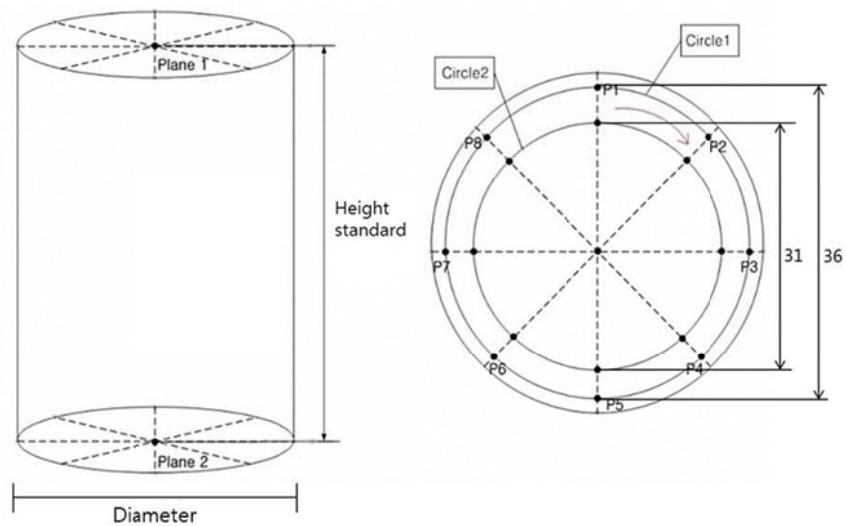


Figure 4.3 Marked points to measure the swelling displacement (unit: mm)

그리고 각 면의 중앙점을 기준으로 하여 한 면당 16개의 점들에 대한 상대적인 높이를 분해능이 0.001 mm인 다이얼게이지(Mitutoyo 社)를 이용해 측정하였다(Figure 4.4). 측정 시 오차 범위의 확인을 위해 3회 이상 측정하였으며 오차 범위는 약  $\pm 0.003$  mm로 나타났다. 반응 후의 시험편들은 2.4절에서 나타낸 바와 같이 변위 측정 이전에  $105 \pm 2$  °C의 건조기 속에서 24시간 정도 건조시킨 후 변위 측정을 실시하였다.



Figure 4.4 Swelling displacement measurement with dial gauge

## 4.3 실험 결과 비교 및 분석

### 4.3.1 물, 염수 반응에 의한 변위

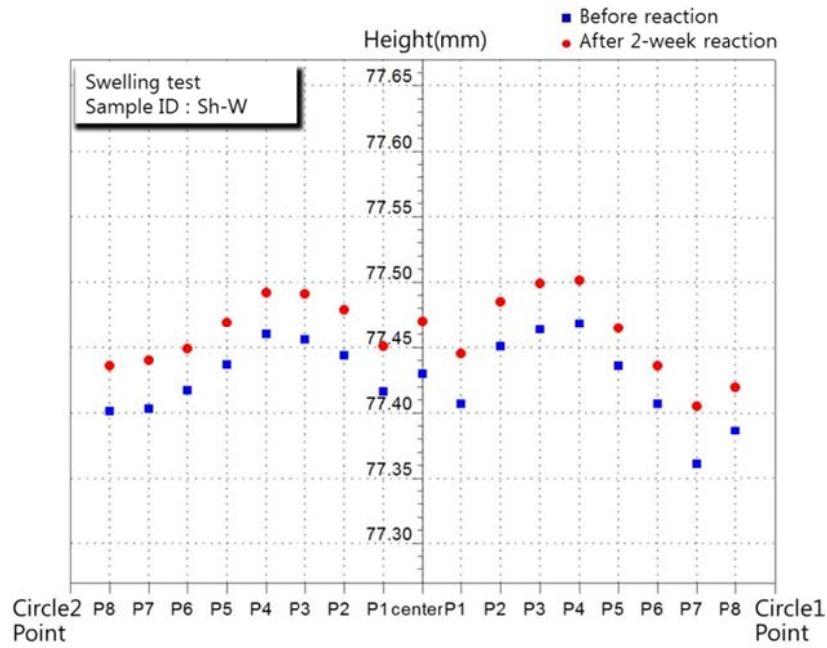
다음의 Figure 4.5와 4.6은 초임계 CO<sub>2</sub>를 고려하지 않고 물 또는 염수에 2주간 반응한 세일과 사암 시험편들 중 한 개의 시험편에 대해 Plane 2상의 변위값들은 제외하고 Plane 1상의 점들에서 나타난 팽창 변위들만 반응 전의 높이와 비교하여 나타낸 그래프이다. 시험편당 총 16개의 변위값들이 측정되고 그래프의 횡축은 변위 측정이 이루어진 점들을 나타내며, 종축은 시험편의 높이를 표시한다. 횡축에서 양의 방향은 Circle 1 상의 점들이며, 음의 방향은 Circle 2 상의 점들이다. 그래프는 비교를 용이하게 하기 위해 같은 스케일로 도시하였으며, 반응 전 시험편의 점에서 측정된 높이가 각기 다른 이유는 시험편 제작 당시 종 단면의 표면 연마 작업을 하여도 미세한 높이 차의 발생에 의한 것으로 고르게 분포된 시험편일수록 평행도가 양호한 시험편이라고 할 수 있다. 그리고 Table 4.2는 각각의 시험편에 대해 16개의 점들에서 측정된 높이들을 합산하여 반응 전 평균 높이와 반응 후의 평균높이를 비교한 표이다. 그리고 측정된 최대 변위와 최소 변위를 추가적으로 나타내었으며, 세일 시험편에 대해서는 반응 후 각 점들에서 측정된 팽창 변위들을 변위들의 평균값에 대해 정규화한 후 표준편차를 구하여 각각의 반응 조건에 따른 팽창 특성을 알아보하고자 하였다.

사암 시험편의 경우 물 또는 염수와 반응 후 팽창 변위는 관찰되지 않았다. 이에 반해 세일은 증류수와 반응 후 시험편들의 높이가 약 0.046 ~ 0.049 mm 정도 증가하였고, 염수와 반응한 경우에는 약 0.036 ~ 0.038 mm 정도 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 기존의 세일의 팽창성에 관한 연구(Wong, 1998) 결과와 부합하는 것으로 Wong 은 염분의 농도를 0.4%, 1%, 3%로 다르게 하여(본 연구의 염분 농도는 약 5.8%) 세일의 팽창 변위를 관찰하였으며 실험결과 염분의 농도가 증가할수록 세일의 팽창 정

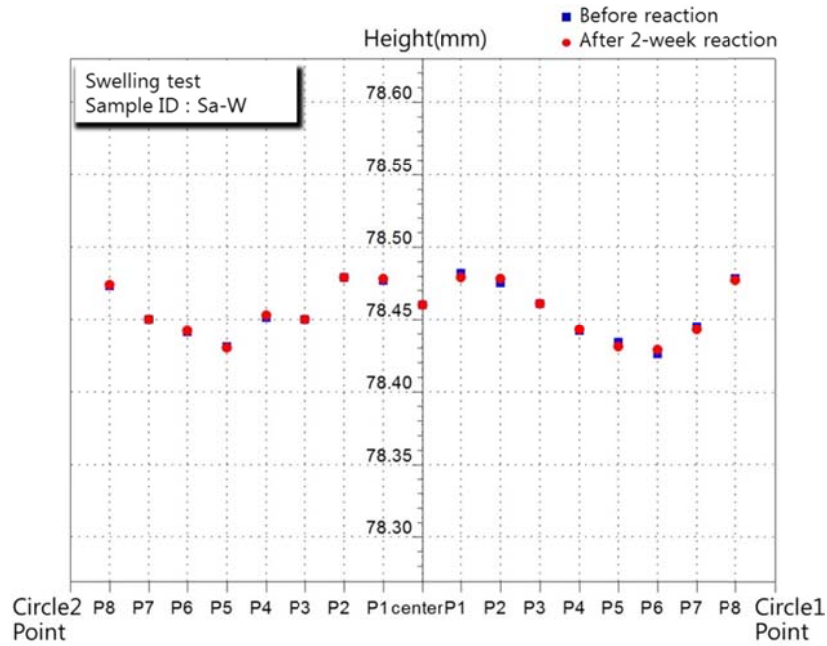
도가 감소한다고 보고하였다.

Table 4.2 The change of mean height after reacted with H<sub>2</sub>O or brine

	Sample ID	Mean height before the reaction (mm)	Mean height after the reaction (mm)	Max Displacement (mm)	Min Displacement (mm)	STDEV of normalized points displacement
Shale	Sh-W-1	77.424	77.470	0.054	0.039	0.0931
	Sh-W-2	76.872	76.919	0.06	0.038	0.0972
	Sh-W-3	80.458	80.508	0.056	0.042	0.0649
	Sh-B-1	83.162	83.198	0.050	0.025	0.1043
	Sh-B-2	76.496	76.533	0.045	0.03	0.0940
	Sh-B-3	76.213	76.252	0.052	0.028	0.1164
Sand -stone	Sa-W-1	78.456	78.455	0.003	0	•
	Sa-W-2	79.998	79.999	0.004	0	•
	Sa-B-1	73.703	73.704	0.006	0	•
	Sa-B-2	78.999	79.000	0.004	0	•

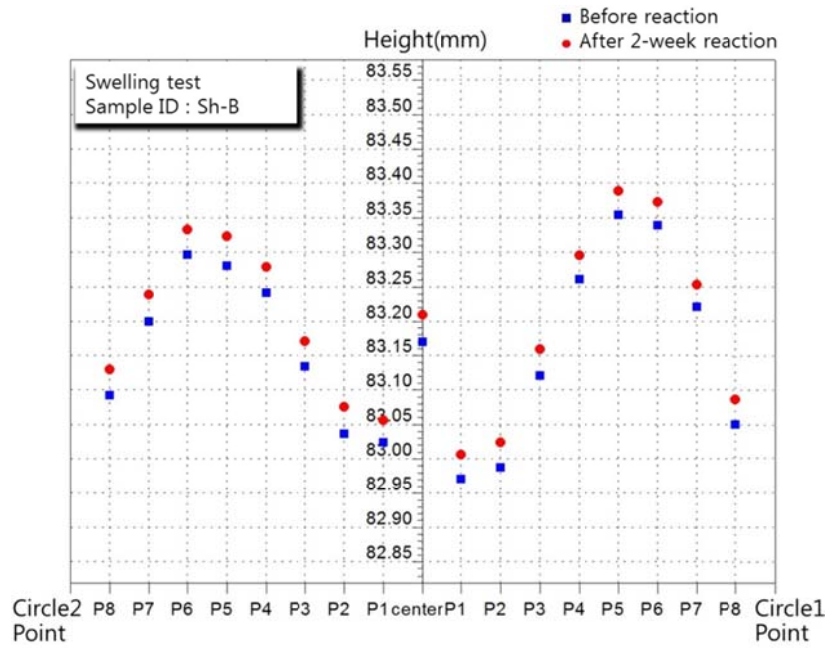


(a) Shale

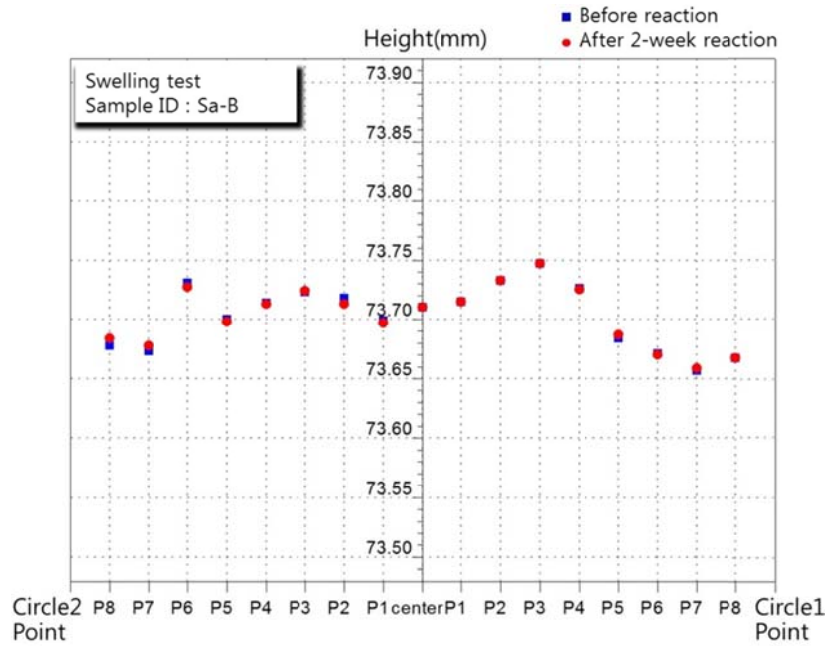


(b) Sandstone

Figure 4.5 Measured displacements of shale and sandstone reacted with H<sub>2</sub>O at the points on the Plane 1



(a) Shale



(b) Sandstone

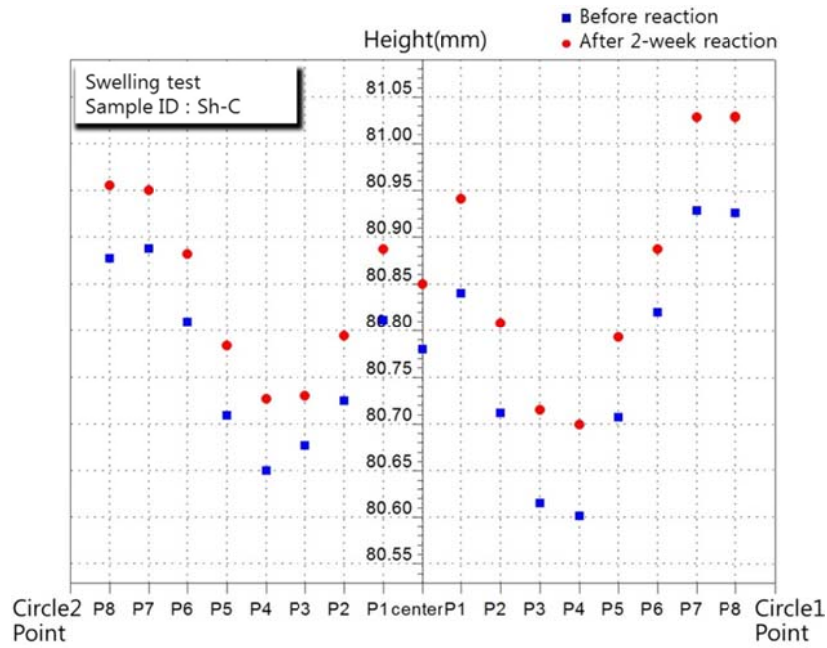
Figure 4.6 Measured displacements of shale and sandstone reacted with brine (1M) at the points on the Plane 1

### 4.3.2 초임계 CO<sub>2</sub> 반응에 의한 변위

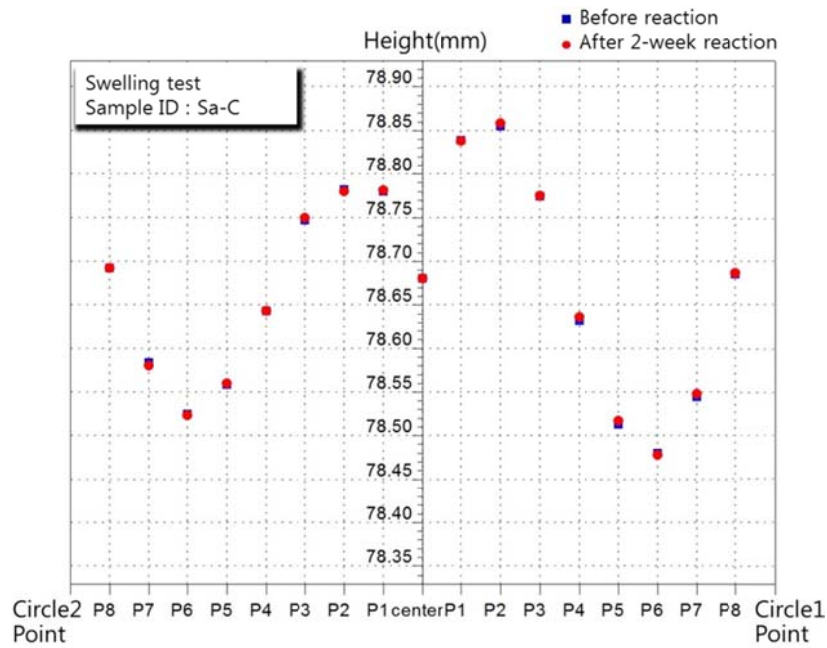
Figure 4.7 은 초임계 CO<sub>2</sub>와 2주간 반응한 셰일과 사암의 Plane 1상의 점들에서 나타난 팽창 변위를 4.3.1절과 같이 비교하여 나타낸 그래프이다. 셰일은 사암과 비교하였을 때 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 후 동일하지는 않지만 각 점들에서 팽창 변위가 발생한 것을 확인 할 수 있다. 그리고 Table 4.3 는 각 시험편에 대해 반응 전과 반응 후의 평균 높이를 나타낸 표이다. 셰일은 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 후 시험편의 평균 높이가 약 0.048 mm에서 0.076 mm 정도 증가한 것을 확인 할 수 있다. 이 중 가장 큰 변위가 발생한 점에서의 팽창 변위는 약 0.102 mm 정도로 나타났으며, 반응 후 나타난 점들의 변위 편차가 상대적으로 크게 나타난 것으로 미루어 보아 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 셰일의 팽창은 균질하지 못한 것으로 추정된다. 반면 사암은 반응 전과 반응 후에 시료의 평균 높이 변화가 미세하였으며, 크기 정도가 측정 오차 범위에서 크게 벗어나지 않는 것으로 관찰 되었다.

Table 4.3 The change of mean height after reacted with scCO<sub>2</sub>

	Sample ID	Mean height before the reaction (mm)	Mean height after the reaction (mm)	Max Displacement (mm)	Min Displacement (mm)	STDEV of Normalized points displacement
Shale	Sh-C-12	74.508	74.579	0.091	0.047	0.1539
	Sh-C-13	79.854	79.917	0.086	0.038	0.1881
	Sh-C-14	85.969	86.042	0.097	0.042	0.1727
	Sh-C-15	81.296	81.345	0.068	0.026	0.2133
	Sh-C-16	80.768	80.844	0.102	0.047	0.2028
	Sh-C-17	80.480	80.547	0.099	0.039	0.3043
Sand -stone	Sa-C-5	79.277	79.278	0.01	0	•
	Sa-C-6	78.664	78.665	0.006	0	•
	Sa-C-7	81.899	81.902	0.011	0.001	•
	Sa-C-8	81.380	81.381	0.006	0	•



(a) Shale



(b) Sandstone

Figure 4.7 Measured displacements of shale and sandstone reacted with  $\text{scCO}_2$  at the points on the Plane 1

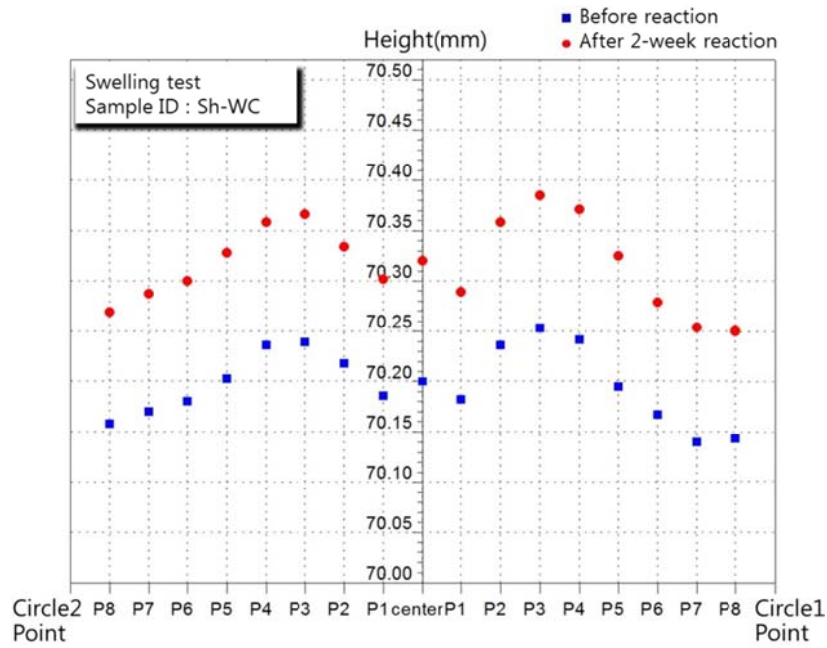
### 4.3.3 물-초임계 CO<sub>2</sub> 반응에 의한 변위

Figure 4.8과 Table 4.4은 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 의한 셰일 및 사암의 팽창 변위 측정 결과를 나타낸 것이다. 반응 후 셰일 시험편의 높이는 약 0.078 ~ 0.119 mm 정도 증가하였으며, 가장 큰 변위가 발생한 점은 약 0.137 mm 팽창한 것으로 관찰 되었다. 측정된 변위들의 표준 편차를 살펴본 결과 초임계 CO<sub>2</sub> 만 반응한 시료에 비해 팽창 정도는 크지만 팽창이 좀더 균등하게 발생한 것으로 분석되었다. 그리고 물만 반응 시킨 시험편들의 평균 높이가 약 0.046 ~ 0.049 mm 정도 증가한 것에 비해 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 증류수에서 셰일 시험편의 팽창 변위가 2배이상 커진 것으로 보아 증류수에 의한 셰일의 팽창이 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되면서 그 영향이 가중된 것으로 판단되었다.

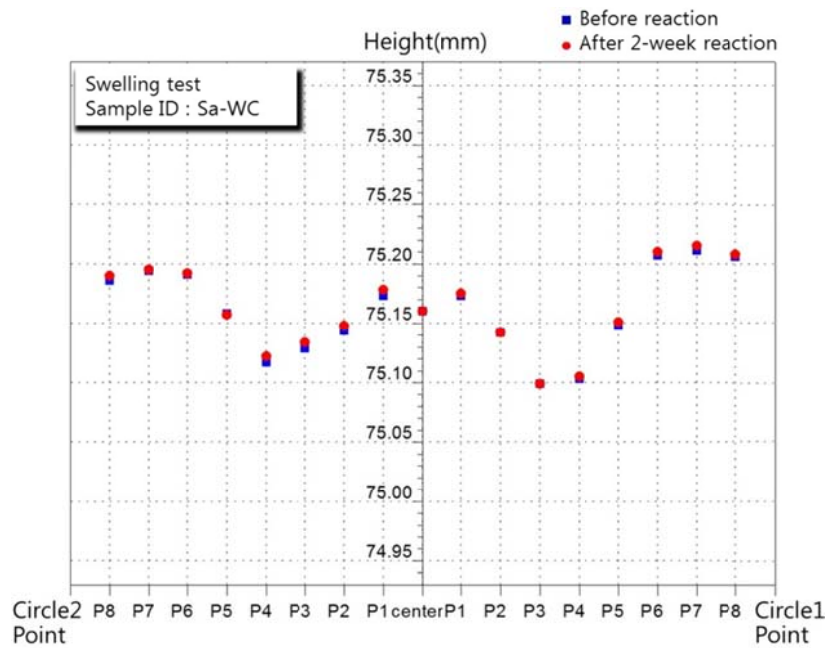
Table 4.4 The change of mean height after reacted with scCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O

	Sample ID	Mean height before the reaction (mm)	Mean height after the reaction (mm)	Max Displacement (mm)	Min Displacement (mm)	STDEV of Normalized points displacement
Shale	Sh-WC-1	70.192	70.318	0.132	0.107	0.0559
	Sh-WC-2	65.766	65.877	0.123	0.096	0.0741
	Sh-WC-3	68.506	68.606	0.108	0.082	0.0646
	Sh-WC-4	78.645	78.752	0.137	0.095	0.1079
	Sh-WC-5	78.177	78.256	0.099	0.056	0.1226
	Sh-WC-6	75.194	75.272	0.091	0.064	0.1017
Sand -stone	Sa-WC-1	75.161	75.163	0.005	0	•
	Sa-WC-2	74.713	74.715	0.005	0	•
	Sa-WC-3	76.490	76.496	0.012	0	•
	Sa-WC-4	78.340	78.340	0.010	0	•
	Sa-WC-5	78.909	78.910	0.004	0	•





(a) Shale



(b) Sandstone

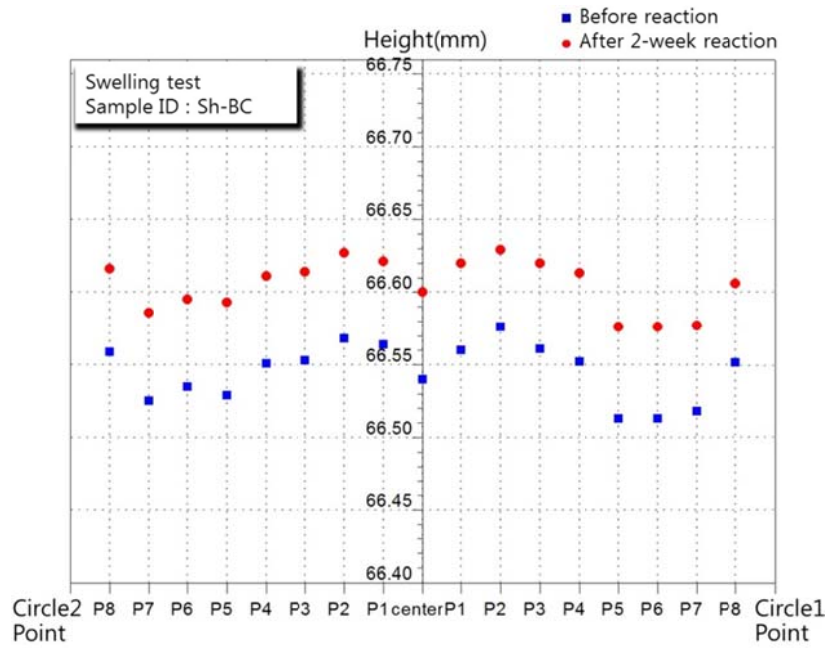
Figure 4.8 Measured displacements of shale and sandstone reacted with  $\text{scCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at the points on the Plane 1

#### 4.3.4 염수-초임계 CO<sub>2</sub> 반응에 의한 변위

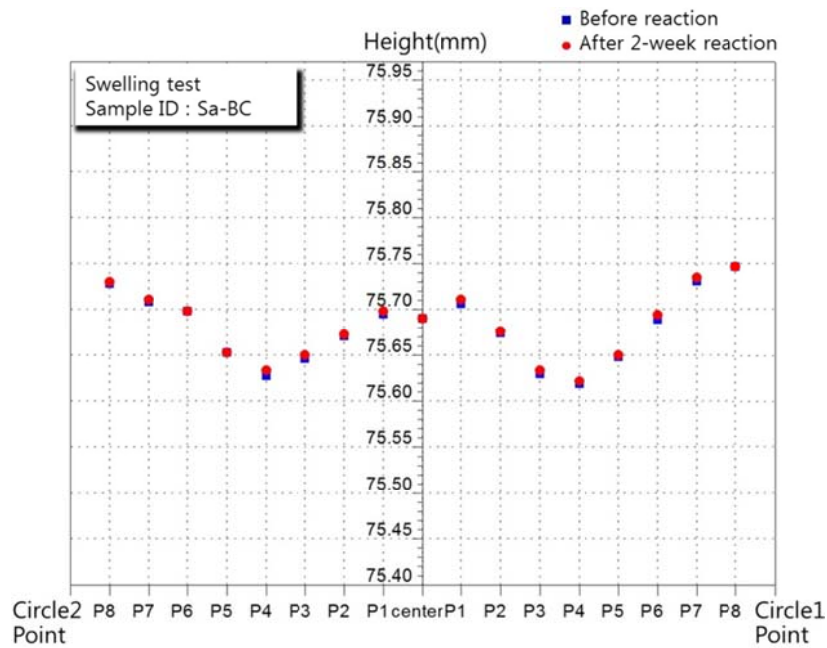
Figure 4.9와 Table 4.5는 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수와 반응한 셰일 및 사암의 팽창 변위 측정 결과를 나타낸 것이다. 반응 후 셰일 시험편의 평균 높이는 약 0.016 mm ~ 0.051 mm 정도 증가 하였고, 최대 변위는 0.079 mm 로 관찰 되었다. 염수만 반응 시킨 시험편들에 비해 팽창 변위는 약간 증가 하였고, 점들에서 나타난 변위 값들의 분산도 또한 커진 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 물에 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되면서 팽창에 미치는 영향이 커진 것과 마찬가지로 염수 또한 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되면서 그 영향이 미비하게 증가하였으며, 용해된 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 팽창이 고르게 발생하지 않은 것으로 분석되었다.

Table 4.5 The change of mean height after reacted with scCO<sub>2</sub>+Brine

	Sample ID	Mean height before the reaction (mm)	Mean height after the reaction (mm)	Max Displacement (mm)	Min Displacement (mm)	STDEV of Normalized points displacement
Shale	Sh-BC-1	68.918	68.962	0.056	0.036	0.1225
	Sh-BC-2	66.543	66.593	0.079	0.027	0.2189
	Sh-BC-3	66.487	66.531	0.054	0.032	0.1303
	Sh-BC-4	73.898	73.914	0.027	0	0.1243
	Sh-BC-5	75.250	75.299	0.066	0.021	0.2187
	Sh-BC-6	78.034	78.070	0.053	0.02	0.2403
Sand-stone	Sa-BC-1	75.682	75.696	0.01	0	•
	Sa-BC-2	75.253	75.256	0.01	-0.001	•
	Sa-BC-3	75.669	75.676	0.013	0.002	•
	Sa-BC-4	81.225	81.224	0.003	0	•
	Sa-BC-5	78.175	78.174	0.004	0	•



(a) Shale

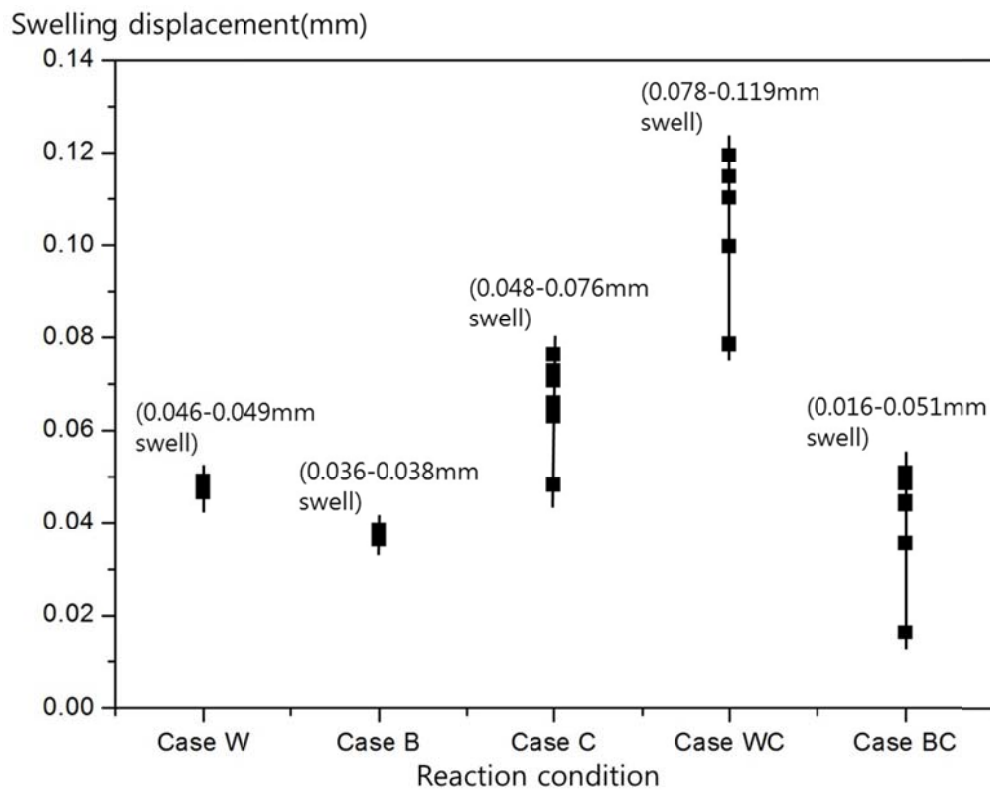


(b) Sandstone

Figure 4.9 Measured displacements of shale and sandstone reacted with  $\text{scCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at the points on the Plane 1

#### 4.4 요약 및 고찰

Figure 4.10 은 각 반응 조건에 따른 셰일의 팽창변위를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프상의 한 개의 점은 시험편 한 개에서 측정된 팽창 변위를 뜻하며, 같은 반응조건상의 점들 중에서도 가장 상부에 위치한 점이 가장 큰 팽창변형을 나타낸 시험편에서 측정된 값이다. 셰일에서 측정된 변위 값들은 Appendix B에 나타내었다. 먼저 초임계 CO<sub>2</sub>가 셰일의 팽창에 미치는 영향은 증류수 또는 염수 보다 큰 것으로 분석되었다. 가장 큰 팽창 변형률의 발생은 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 증류수에 반응한 6개의 시험편들에서 나타났으며 그 크기는 약 0.078~0.119 mm 정도로 나타났다.



Case W: H<sub>2</sub>O, Case B: Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>

Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>

Figure 4.10 Swelling displacement of shale in different reaction condition

이는 물만 존재하는 환경에 반응시켰던 시험편들(Case W)의 팽창 변형률이 약 0.046~0.049 mm 정도로 나타난 것에 비해 그 크기가 약 2배가 되는 것으로 초임계 CO<sub>2</sub>가 물에 용해되면서 물이 세일의 팽창에 미치는 영향이 증대된 것으로 분석된다. 그리고 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수 또한 순수한 염수와 반응 후 관찰된 팽창 변위보다 컸지만 그 영향이 증류수에 비해 작은 것으로 분석되었다. 이러한 결과를 통해 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염분의 농도가 세일의 팽창에 미치는 영향에 관한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

그리고 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 Case C, WC, BC의 환경하에서 반응한 각 시험편들의 팽창 변형률의 분산 정도가 물 또는 염수에 의한 시험편들의 팽창 변형률 분산치 보다 더 큰 것으로 나타났으며 이러한 결과를 통해 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 세일의 팽창이 불균질하게 발생한 것으로 추측되었다. 이와 관련한 연구로는 2.3.2절에서 언급한 Shao et al. (2011b)의 연구가 있다. Shao는 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 저농도 및 고농도의 염수를 이용한 금운모(phlogopite)의 광물학적 용해 및 암석 표면의 형태 변화 분석을 수행한 바 있다. 보고에 의하면 반응 조건에 따라 금운모의 표면에서 부풀어오르는 것과 같은 형태 변화가 발생 할 수 있으며 이러한 변화의 차이는 금운모의 층간 구조에 근간하여 설명할 수 있다고 하였다. 그 메커니즘은 금운모의 층간 내에서 K<sup>+</sup> 이온과 Na<sup>+</sup> 이온 간 교환에 의해 표면에서 약 1.20 nm에서 1.60 nm 정도 부풀어오르는 현상이 발생하며 표면에 가까운 층간일수록 그 높이가 크다고 하였다. Figure 4.11의 B와 C는 각각 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수와 물에 반응 시킨 후 금운모의 표면형태 변화를 높이에 대한 그림으로 나타낸 것으로서 염수에 반응 시킨 시험편의 경우 표면에서 등고선 형태의 팽창이 발생한 것을 확인할 수 있다.

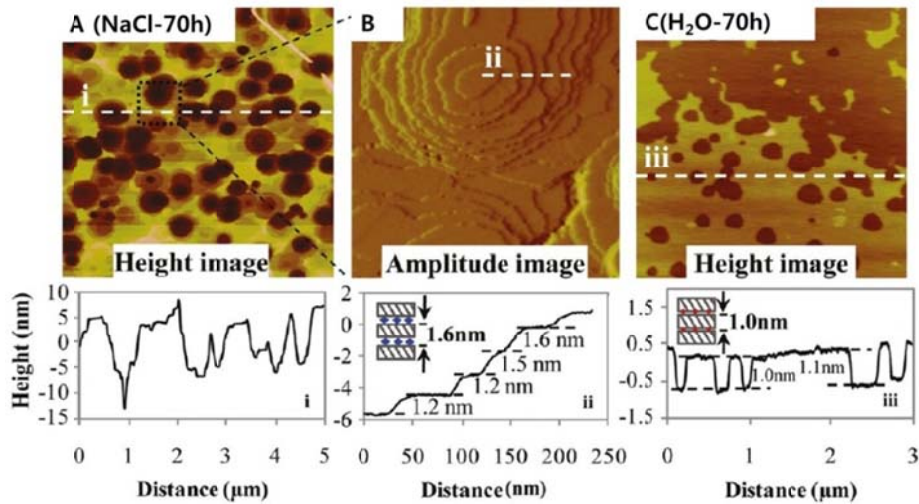


Figure 4.11 The phlogopite surface change after reaction in scCO<sub>2</sub>-water and in scCO<sub>2</sub>-1M NaCl. The cartoons at the left corner of B and C height cross-section panels illustrate the phlogopite layer swelling (Shao et al., 2011b)

따라서 본 연구에서 대상이 된 셰일 또한 금운모와 같이 층간 구조를 가지고 있는 퇴적암이며 Shao의 시험방법과 마찬가지로 암석 시험편의 표면에 초임계 CO<sub>2</sub>를 노출시키는 방식으로 반응 시켰기 때문에 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 팽창이 셰일의 층리 구조 및 형태에 따라 그 크기가 달라진 것으로 추측된다. 하지만 Shao et al. (2011)이 보고한 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응 시킨 시험편의 경우 그 팽창크기가 1.0 nm에서 1.2 nm 정도로 매우 미세한 변화를 보인 것은 본 연구에서 관찰된 팽창 변형과는 차이가 있는 것으로, 셰일과 금운모의 층상구조 및 광물학적 성분의 차이 그리고 반응 조건 등 많은 변수에 의한 것으로 판단된다.

Shao et al. (2011)이 보고한 바와 같이 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 표면에서의 형태 변화는 매우 미세한 것으로 관찰이 매우 힘들다. 따라서 초임계 CO<sub>2</sub> 및 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수에 의한 셰일의 표면형태 변화 관찰 및 스웰링 현상에 관해 추가 연구가 필요할 것으로 보이며 시험편의 개수를 늘려 추가적인 데이터 확보뿐만 아니라 시간에 따른 팽창 변위의 분석이 필요할 것으로 보인다.

## 5. 초임계 CO<sub>2</sub> 반응 전 후의 암석 물성 변화 분석

### 5.1 단축압축실험

#### 5.1.1 실험 방법

단축압축실험용 시험편은 BX 크기인 직경이 약 38 mm이고 높이는 70 mm 정도인 원형 실린더 형태로 제작하였으며, 반응 시키지 않은 시험편과 5가지 환경(Case W, B, C, WC, BC) 하에 반응 시켰던 시험편들에 대해 모두 실험을 실시하였다. Case C의 시험편의 경우 2주간 반응 시 Case WC와 BC의 시험편들과 다르게 물에 포화시키지 않고 반응 시키기 때문에 반응 후 챔버에서 꺼내었을 때 건조된 상태로 나오게 된다. 따라서 단축압축실험 시 모든 시험편들에 대해 동일한 조건을 적용하기 위해 2주간 각 환경에 반응 시켰던 시험편들은 챔버에서 꺼내 모두  $105 \pm 2$  °C의 건조기 속에서 24시간 정도 건조시킨 후 단축압축실험을 진행하였다. 단축압축실험을 통해 암석 시험편의 축방향으로 압축력을 가하여 파괴 될 때의 하중으로부터 단축압축강도를 산정하였고 시험편의 변형률을 측정하여 응력-변형률 곡선으로부터 탄성계수 및 포아송비를 구하였다. 이때 4장에서 나타낸 바와 같이 팽창변위 측정을 했던 시험편을 대상으로 단축압축실험을 실시하였기 때문에 세일 시험편의 경우 이방성 대칭축과 평행한 방향으로 압축력을 가하였다. 이때의 축방향 압축력은 일본 Shimadzu 사의 최대 재하하중이 200t인 하중기를 사용하였다(Figure 5.1).

탄성계수는 응력-변형률 곡선상의 선형구간(20~40 MPa)에서 접선탄성계수로 구하였다. 그리고 포아송비는 각 구간에서 축방향과 횡방향의 변형률 값의 비로서, 단축압축강도, 탄성계수, 포아송비는 다음의 식에 의해 구하였다.



Figure 5.1 Uniaxial compression test machine

$$\sigma_f = P / A \quad (5.1)$$

$$E = \sigma / \varepsilon_A \quad (5.2)$$

$$\nu = -\varepsilon_A / \varepsilon_L \quad (5.3)$$

여기서  $\sigma_f$ 는 단축압축강도,  $P$ 는 최대하중,  $A$ 는 시료의 단면적,  $E$ 는 탄성계수,  $\nu$ 는 포아송비,  $\varepsilon_L$ 는 시험편의 축방향 변형률,  $\varepsilon_A$ 는 시험편의 횡방향 변형률이다.

### 5.1.2 물성 변화 분석 방법

본 연구에서는 단축압축실험을 통해 반응 전 후 시험편의 물성 변화 양상을 좀 더 정확하게 비교, 분석하고자 실험을 통해 얻은 응력-변형률 선도를 통해 파괴과정을 네 개의 구간으로 나누어 분류하여 강도, 포아송비, 탄성계수를 분석하였다. 시험편은 4장에서 팽창변위 분석을 실시한 시험편들을 대상으로 실시하였다. 따라서 반응 시키지 않은 세일과 사암 시험편에 대해 단축압축실험을 통해 얻은 응력-변형률 곡선과 응력-체적변형률 곡선을 Figure 5.2와 Figure 5.3에 나타내었다.



Figure 5.2, 5.3을 살펴보면 곡선의 초기 단계는 기존의 암석 내 공극이나 미세균열이 압축력에 의하여 축소 압밀되는 단계(i)로서 초기 균열 밀도와 균열 크기에 결정된다. 이때의 변형률 증가량은 축방향 변형률이 횡방향 변형률 보다 크게 되어 포아송비가 점차 감소되는 경향을 보인다. 기존 균열이 닫히고 나면 암석은 탄성 선형(linear)거동을 하며(ii 구간), 이 구간에서 탄성계수와 포아송비가 측정되어야 한다. 이후 가해진 응력이 탄성한계를 초과하게 되면 선형을 벗어나기 시작하며, 이때의 응력수준을 균열개시응력(crack initiation stress,  $\sigma_{ci}$ )라고 한다. 균열개시응력 수준 이후의 iii 구간은 ii 구간과 같이 거의 선형탄성 거동을 보이지만, 미세 균열의 전파 단계로서 내부에 생성되는 균열은 안정하게 발생하는 균열(stable crack growth)이고, 가해지는 하중을 같은 크기로 유지하거나 조절하면 더 이상의 균열의 전파나 성장이 발생하지 않게 된다. 그러나 축방향 응력이 계속 증가하면 체적 팽창의 징후가 보이기 시작하여 횡 방향의 변형률이 급격히 증가하여 체적 변형률 곡선의 역전(reversal)이 발생한다. 이때의 응력수준을 균열손상응력(crack damage stress,  $\sigma_{cd}$ )이라 하고, 균열손상응력 수준 이후에는 불안정한 균열이 계속 성장하고 전파되어(unstable crack growth) 암석 조직 내에 균열 두께가 증가하여 이전까지 감소하던 체적변형률이 증가하여 체적 팽창이 본격적으로 진행되고 응력이 더 이상 증가하지 않아도 균열은 계속 성장하여 파괴에 이르게 된다. 위와 같은 암석의 손상기준은 Martin and Chandler (1994)가 캐나다의 화강암을 대상으로 체적변형률(volumetric strain) 및 균열체적변형률(crack volumetric strain)을 이용하여 측정한 이후, 여러 연구들에 의해 체적변형률 이외에도 축 및 횡방향 강성과 미소파괴음(acoustic emission)의 계수(event count)등을 이용하여 손상기준을 측정하려고 시도하였다(장보안 등, 2010). 본 연구에서는 분석자의 주관에 따라 손상기준이 달라지는 것을 최소화 하기 위해 각 단계별 응력 수준과 암석의 변형 거동특성이 좀더 명확하게 나타나는 응력-체적변형률 곡선을 이용하여 균열 손상 단계를 구분하였다.

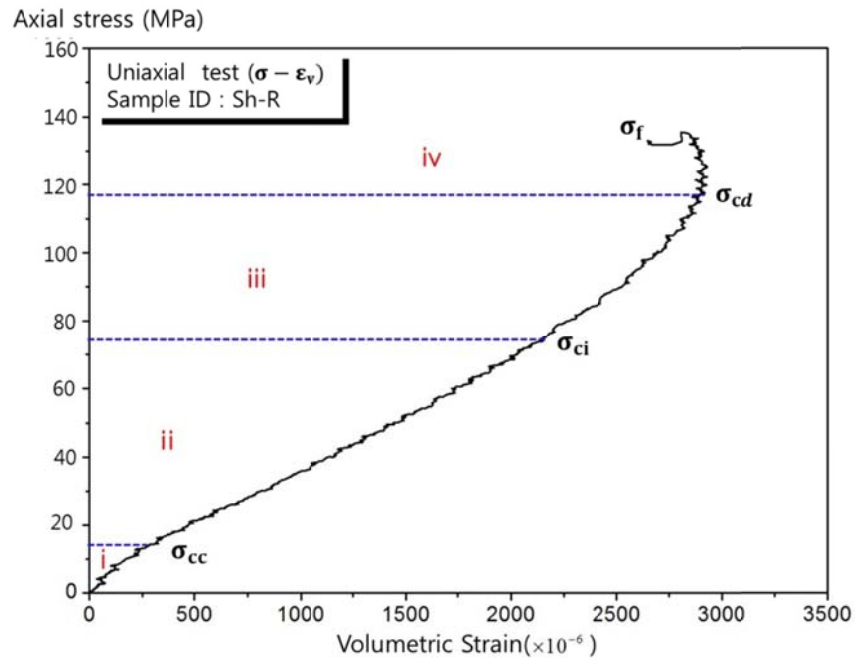
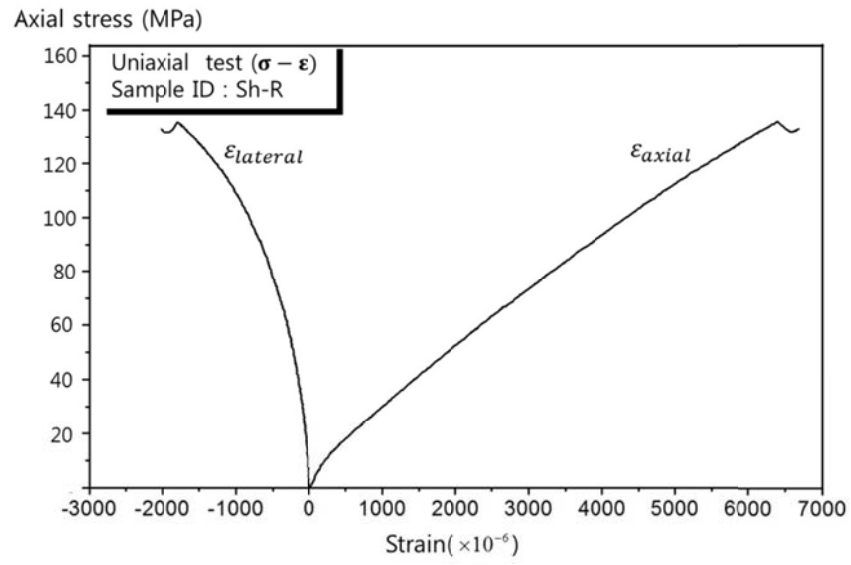


Figure 5.2 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of Dry-Shale

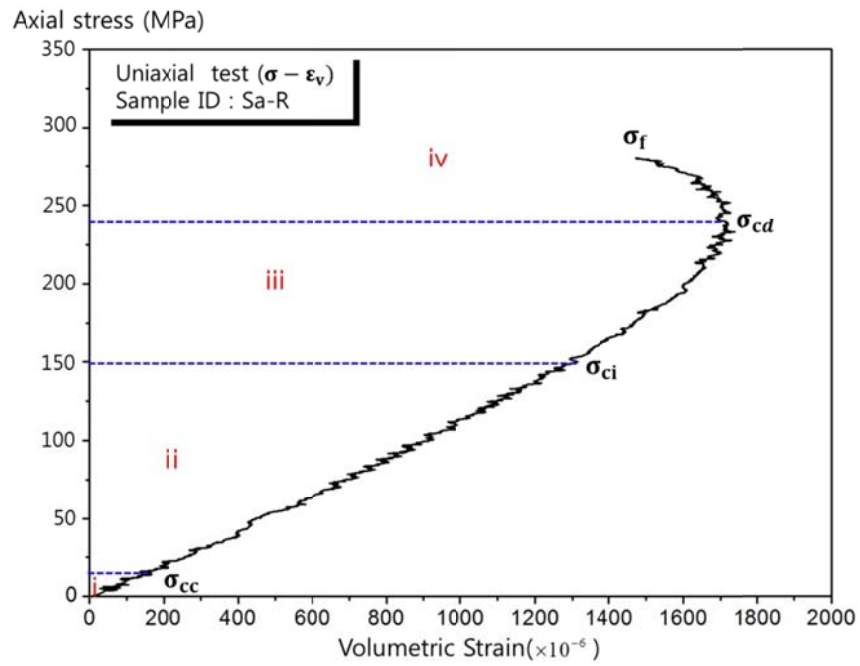
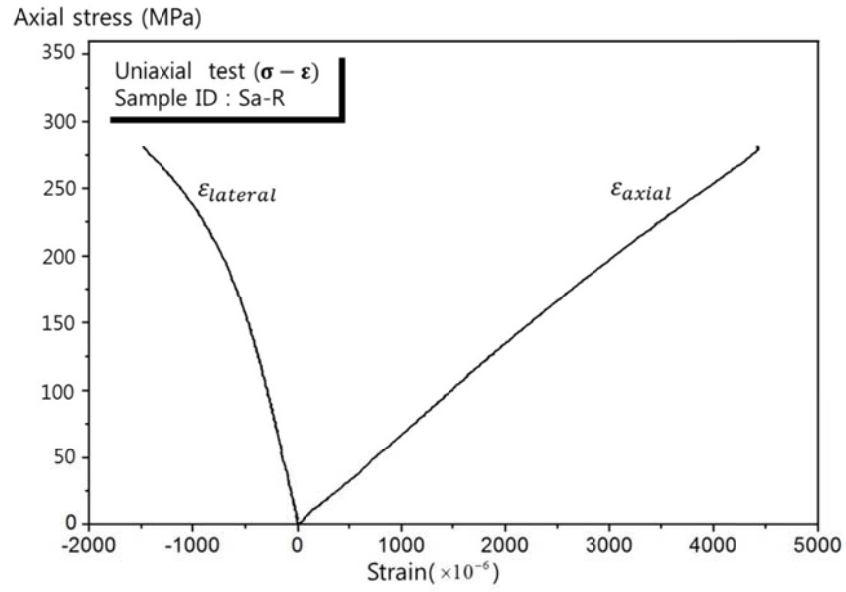


Figure 5.3 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of Dry- Sandstone

따라서 본 연구에서는 5가지 환경(Case W, B, C, WC, BC)하에서 반응 시킨 암석과 반응 시키지 않은 암석(Case R)의 변형거동을 응력-체적변형률 곡선을 토대로 최대압축응력(peak stress,  $\sigma_f$ )까지 균열 전과 단계별로 4개의 구간으로 구분 하여 각 구간에서의 응력 수준을 최대 응력에 대한 백분율로 나타내어 검토하였으며, 동일한 방법으로 각 균열 전과 단계의 축방향 변형률과 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화 하여 변형 거동 양상을 분석하였다. 그리고 위의 응력-체적변형률 곡선을 토대로 도출한 파괴 과정 구간을 응력-변형률 곡선에도 적용하였으며 이 때의 선형 탄성구간에서의 접선 탄성계수 및 포아송비를 분석하여 반응 전 후의 암석 물성 변화를 검토 하였다.

### 5.1.3 실험 결과

#### (1) 세일

각 반응 조건에 따라 Case R, W, B는 각각 3개, Case C은 8개, Case WC, BC는 각각 6개의 세일 시험편에 대하여 단축압축실험을 통해 응력-변형률 및 응력-체적변형률 곡선을 얻었다.

우선 Figure 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8에 나타난 각 반응조건에 따른 시험편들의 응력-변형률 및 응력-체적변형률 곡선을 살펴보면 암석의 거동 및 물성 변화 양상은 응력-체적변형률 곡선에서 보다 명확하게 나타났다. 여기서 응력-체적변형률 곡선 및 응력-변형률 곡선은 비교를 용이하게 하기 위하여 시험편들 중 가장 대표되는 거동을 보이는 시험편의 곡선만을 도시한 것이다. 그리고 단축압축실험을 통해 얻은 곡선을 통해 모든 시험편들에 대하여 최대압축응력(peak stress,  $\sigma_f$ ) 및 균열전과단계별 응력수준과 선형 탄성 구간에서의 탄성계수 및 포아송비를 계산하였으며 이를 Table 5.1에 나타내었다.

Table 5.1 Raw data of the uniaxial compression test for shale

Specimen	UCS(MPa)	E(GPa)	$\nu$	$\sigma_{cc}$ (MPa)	$\sigma_{ci}$ (MPa)	$\sigma_{cd}$ (MPa)
Sh-R-1	132.9	22.4	0.15	8.7	75.1	123.9
R-2	142.0	22.7	0.16	9.9	79.5	124.8
R-3	141.3	23.8	0.15	8.7	75.0	127.7
Avg.	138.8	23.0	0.15	9.1	76.6	125.5
S.D.	5.0	0.7	0.006	0.7	2.6	1.9
Sh-W-1	102.7	20.8	0.18	8.6	34.4	57.8
W-2	150.5	17.8	0.15	8.2	54.4	89.0
w-3	114.6	21.8	0.16	8.8	53.5	84.1
Avg.	122.6	20.1	0.16	8.5	47.4	76.9
S.D.	24.9	2.1	0.019	0.3	11.2	16.8
Sh-B-1	139.6	18.6	0.16	5.8	53.0	96.0
B-2	151.1	15.4	0.14	5.9	52.7	105.3
B-3	•	22.0	0.17	6.1	46.6	•
Avg.	121.9	18.7	0.16	5.9	50.8	67.1
S.D.	8.1	3.3	0.016	1.2	3.6	6.6
Sh-C-9	139.8	18.4	0.15	6.8	56.9	99.0
C-10	129.1	19.3	0.16	6.9	41.9	106.1
C-11	127.2	19.2	0.16	7.6	59.7	98.3
C-12	179.9	22.2	0.12	8.4	67.2	120.0
C-13	179.4	19.6	0.12	7.4	47.0	110.6
C-15	182.6	19.5	0.12	7.5	57.2	123.2
C-16	194.3	18.0	0.11	8.2	63.3	123.6
C-17	172.2	22.7	0.13	7.2	67.8	125.4
Avg.	163.1	19.5	0.14	7.5	57.6	111.6
S.D.	26.6	1.3	0.024	0.5	9.2	11.2
Sh-WC-1	156.9	19.2	0.17	8.0	41.8	76.9
WC-2	145.2	16.9	0.16	7.9	52.4	89.6
WC-3	125.1	15.7	0.14	5.5	40.4	69.9
WC-5	158.7	20.5	0.15	5.8	30.7	72.8
WC-6	141.6	15.4	0.12	4.9	30.2	78.1
Avg.	145.5	17.6	0.15	6.4	39.1	77.5
S.D.	13.5	2.2	0.020	1.4	9.2	7.5

Avg.: Average, S.D.: Standard Deviation

Table 5.1 Raw data of the uniaxial compression test for shale (continued)

Specimen	UCS(MPa)	E(GPa)	$\nu$	$\sigma_{cc}$ (MPa)	$\sigma_{ci}$ (MPa)	$\sigma_{cd}$ (MPa)
Sh-BC-1	101.8	21.5	0.13	8.0	53.3	98.0
BC-2	119.3	15.6	0.17	8.6	46.6	92.8
BC-3	88.9	16.9	0.13	7.3	52.2	86.4
BC-5	114.6	17.7	0.17	8.5	49.0	95.8
BC-6	134.2	17.4	0.18	7.9	36.7	97.4
Avg.	111.8	17.8	0.16	8.1	47.6	94.1
S.D.	17.2	2.2	0.023	0.5	6.6	4.8

Avg.: Average, S.D.: Standard Deviation

Table 5.1에 나타난 응력-체적변형률 곡선으로부터 구한 각 시험편의  $\sigma_{cc}$ ,  $\sigma_{ci}$  및  $\sigma_{cd}$ 을 최대 응력에 대한 백분율로 나타내어 거동 양상을 비교하고자 하였다. Table 5.2는 각 반응 조건에 따라 그 값들을 정리한 것이다. 체적 변형률 곡선을 통해 반응 시키지 않은 셰일에서 변형 초기에 보이는 비선형구간(i)와 선형탄성구간(ii)의 경계는 최대 응력의 약 6% 정도에서 나타나는 것으로 관찰되었다.

Table 5.2 Normalized values of stress threshold levels on stress-strain curve for shale

Shale Reaction	Crack closed stress ( $\sigma_{cc} / \sigma_f \times 100$ , %)		Crack initiation stress ( $\sigma_{ci} / \sigma_f \times 100$ , %)		Crack damage stress ( $\sigma_{cd} / \sigma_f \times 100$ , %)	
Condition	Avg.	S.D	Avg.	S.D	Avg	S.D
Case R	6.6	0.39	55.2	1.82	90.5	2.71
Case W	7.1	1.51	38.7	6.91	62.9	9.18
Case B	4.0	0.17	36.4	2.17	69.2	0.66
Case C	4.7	0.68	35.4	6.88	69.9	7.42
Case WC	4.4	0.88	27.2	7.09	53.5	6.21
Case BC	7.3	0.88	44.1	12.14	85.5	10.9

1) Case R: Dry rock, Case W: H<sub>2</sub>O, Case B: Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>

Avg.: Average, S.D.: Standard Deviation

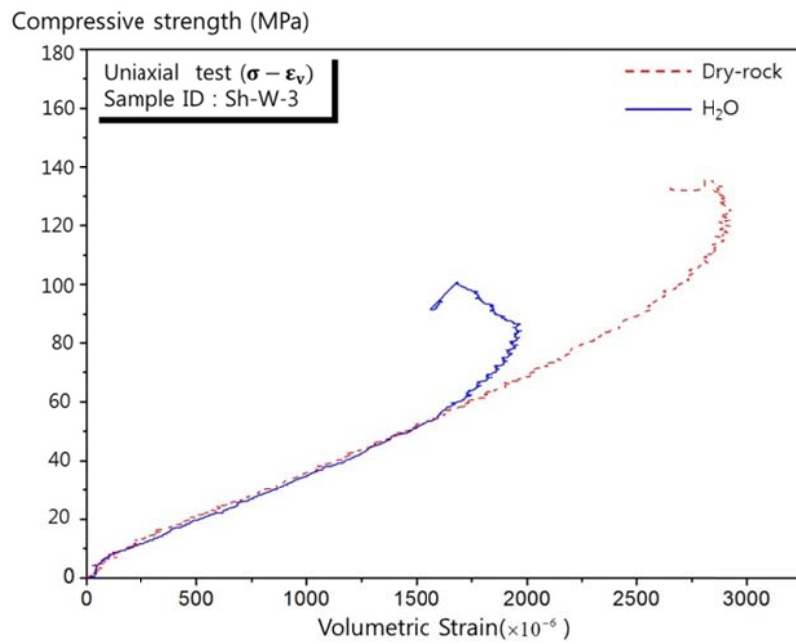
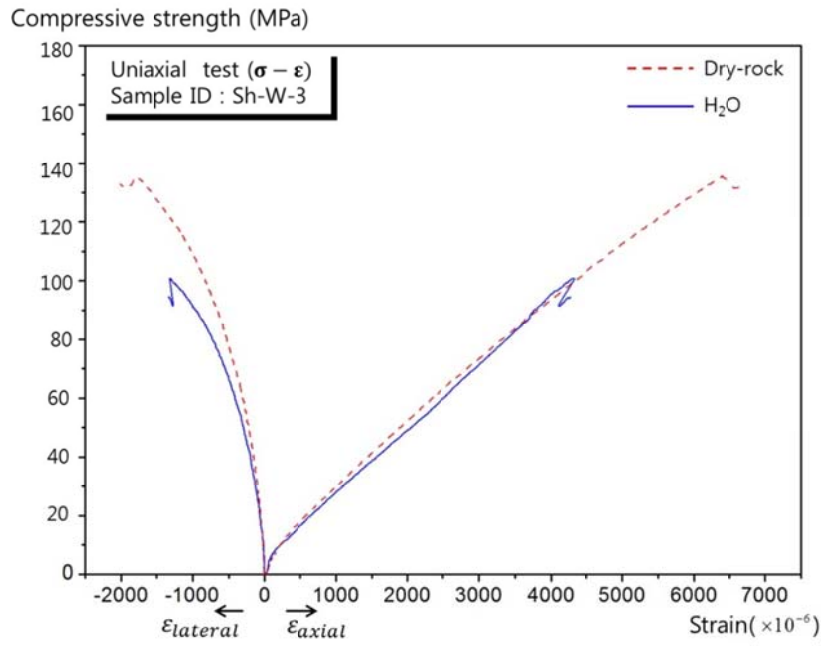


Figure 5.4 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with H<sub>2</sub>O

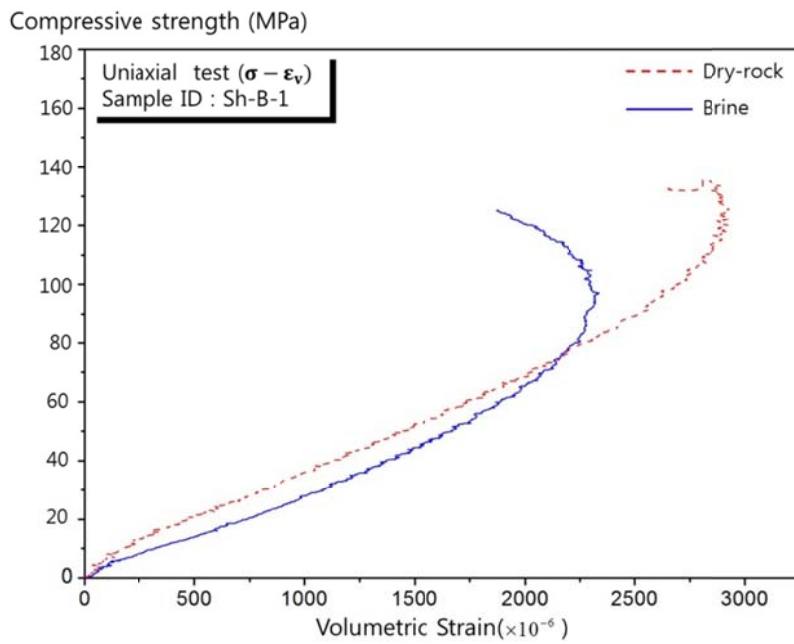
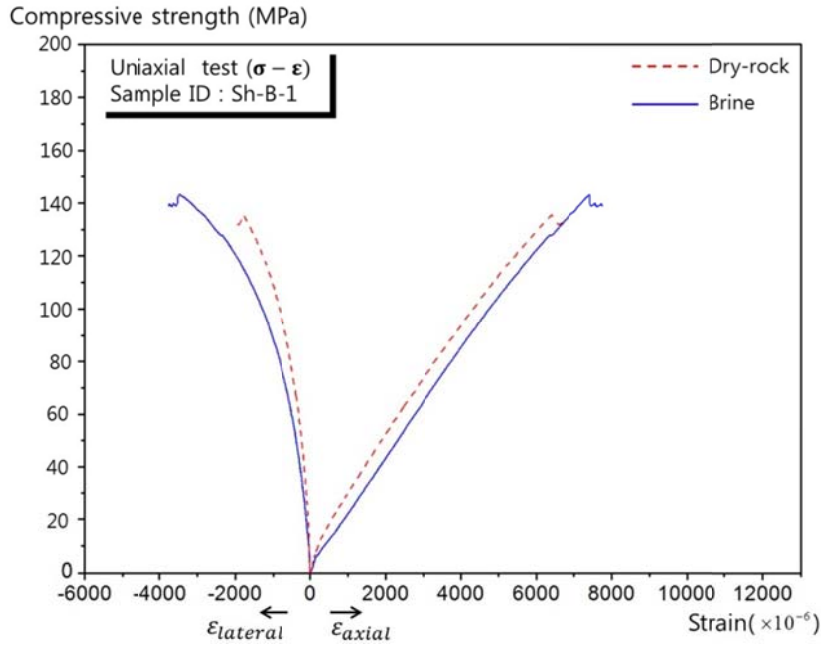


Figure 5.5 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with Brine



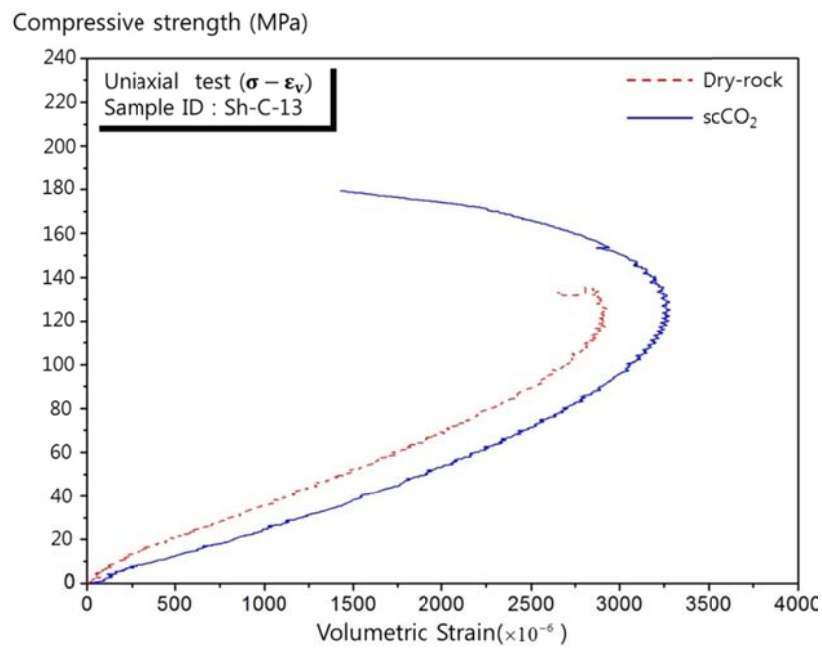
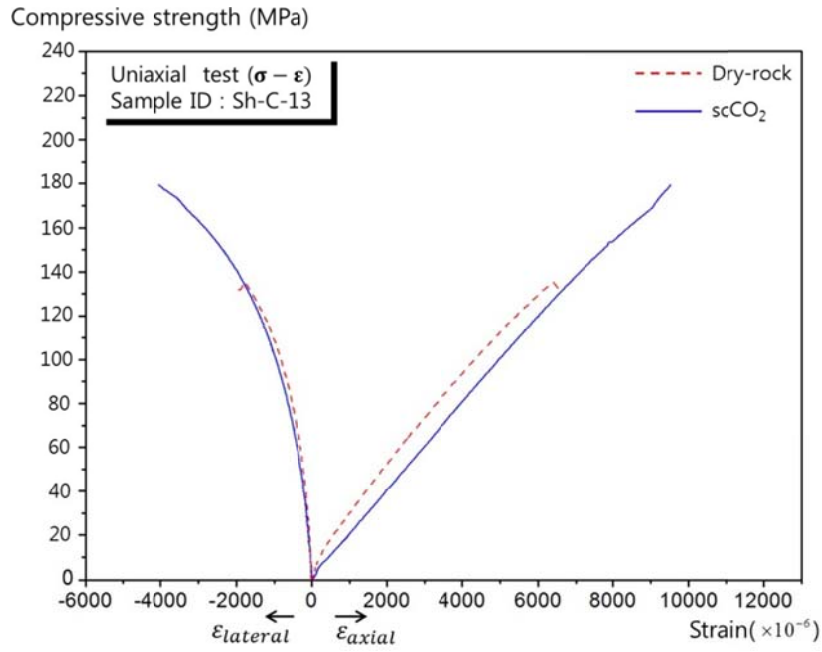


Figure 5.6 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with  $\text{scCO}_2$

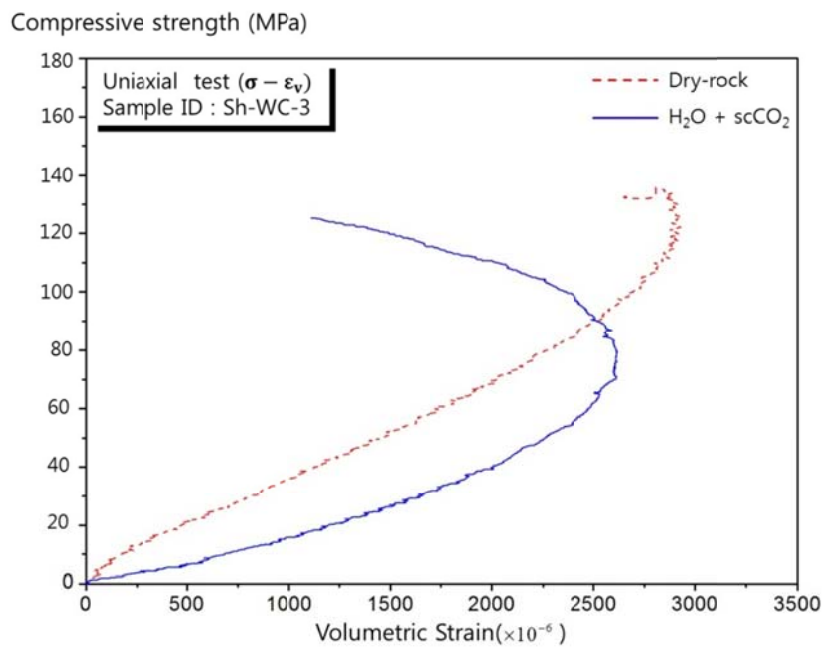
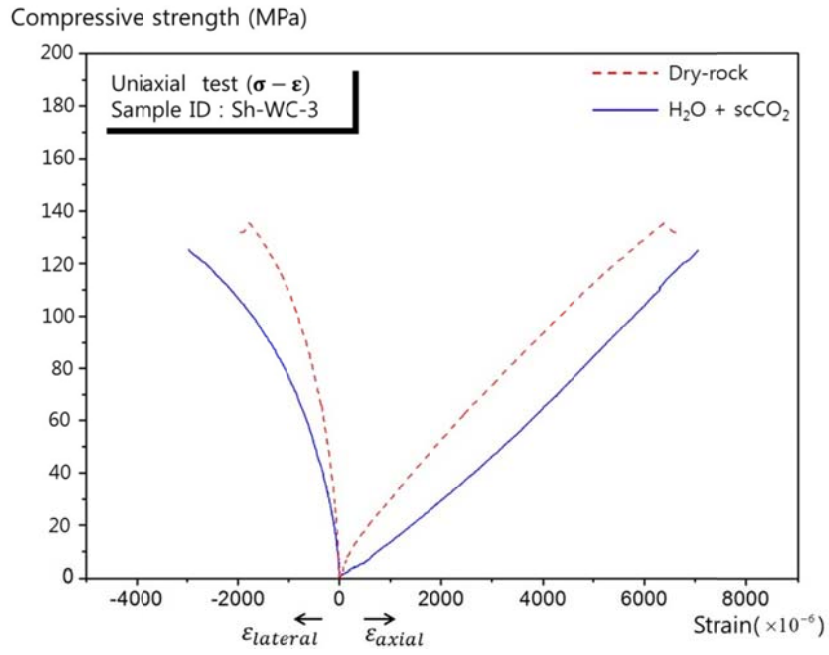


Figure 5.7 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with  $H_2O + scCO_2$

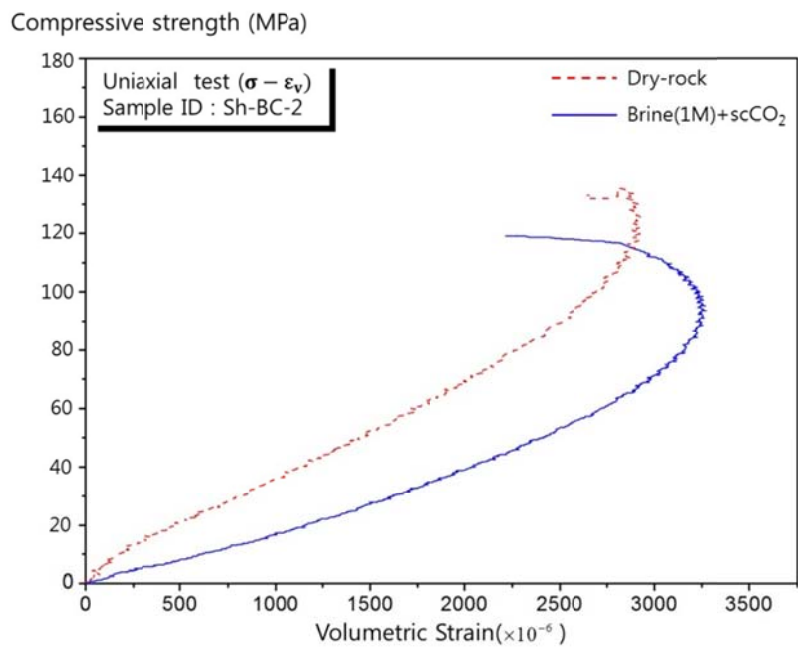
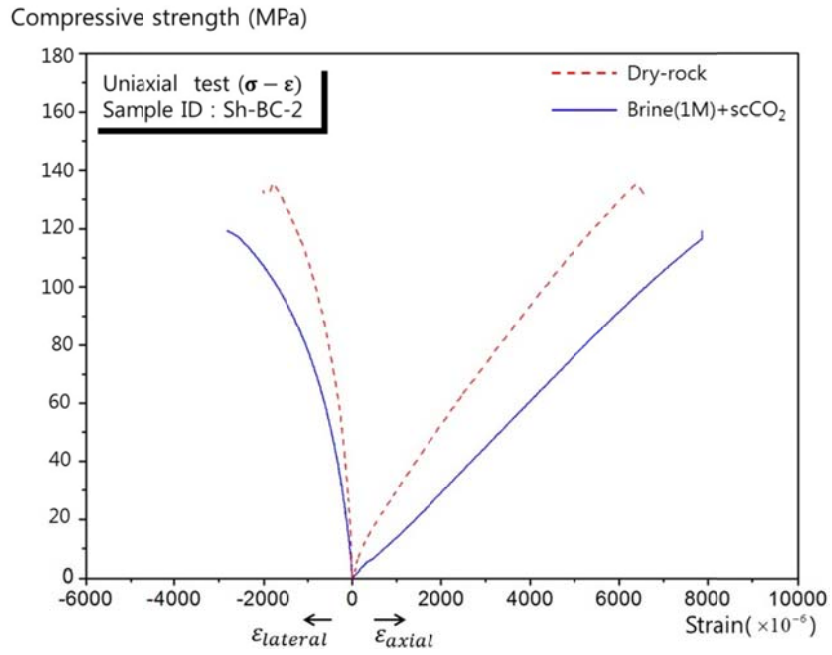


Figure 5.8 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of shale reacted with Brine+ scCO<sub>2</sub>

Case B, C, WC의 환경 하에서 반응 시킨 시료의 경계는 최대 응력의 약 4 ~ 5% 수준으로 감소되는 것을 확인 할 수 있으며, Case BC의 환경에서 반응 시킨 시료의 경계는 약 7% 정도로 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수 또는 증류수와 반응 후 발생하는 암석의 초기 공극 닫힘 응력의 변화는 그 경향성을 찾기 어려웠다. 선형탄성구간에서 안정한 미세 균열이 전파하기 시작하는 균열개시응력(crack initiation stress,  $\sigma_{ci}$ )은 응력-변형률 곡선으로 찾기 힘들었으며 응력-체적변형률 곡선을 통해서만 파악할 수 있었다. 응력-체적변형률 곡선에서는 iii구간이 시작되면서 ii구간에서 나타난 선형성을 약간 벗어나기 시작하므로 균열개시응력을 찾을 수 있었다. 분석 결과 5가지 환경에 반응 시켰던 시료들에서 균열개시응력 수준이 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 물과 염수에만 반응 시켰던 시험편은 초임계 CO<sub>2</sub>만 반응 시켰던 Case C의 시험편들과 비슷한 수준으로 감소됨을 확인 할 수 있었다. 가장 큰 감소폭을 나타낸 Case WC의 환경에서 반응시켰던 시험편의 균열개시응력은 최대 응력의 25% 수준으로 나타났다. 그리고 염수-초임계 CO<sub>2</sub>와 반응시킨 Case BC 시험편의 경우는 감소 정도가 가장 작았으며 이 역시도 구분이 명확하지 않아 표준 편차가 크게 나타나는 것을 확인 하였다.

불안정한 균열의 전파 시점인 iii 구간과 iv 구간의 경계에서 나타나는 균열손상응력( $\sigma_{cd}$ )은 응력-체적변형률 곡선에서 체적변형률이 감소 하다가 증가되는 시점, 즉 체적 팽창이 일어날 때의 응력 수준을 찾아 명확히 확인할 수 있다. 반응 시키지 않은 시료의 균열손상응력은 약 125 MPa (Table 5.1)이고 5가지 환경에서 반응 시켰던 시험편의 경우 모두 균열손상응력의 크기가 비슷한 크기로 감소하는 경향을 보였다. 하지만 Table 5.2에 나타낸 바와 같이 최대 응력에 대한 백분율로 분석 하였을 때 Case WC의 시험편의 경우는 그 크기가 최대응력의 55% 수준으로 감소하는 것에 반해 Case BC의 시험편의 경우 최대응력의 85% 수준의 크기에서 균열손상응력이 분석되었다. 이는 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수에 반응 시킨 시험편

의 경우 최대응력의 감소 경향은 보이지만 파괴 전 각 구간에서의 응력 수준 변화는 다른 주입환경에 반응한 시험편들에 비해 미흡하여 반응시키지 않은 시험편들과 유사한 것으로 나타나는 것으로 분석되었다. 그리고 물과 염수에만 반응시킨 시험편의 균열손상응력 수준은 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응시킨 시험편과 비슷한 수준으로 감소하였으며 이를 통해 구간 ii구간과 iii 구간에서의 Case W, B, C의 시험편의 거동은 유사할 것이라고 분석되었다. 균열개시응력 및 균열손상응력의 경우 지중에서의 현장강도(in-situ strength)나 장기 강도를 추정하는데 사용되는 중요한 의미를 가지고 있기 (장보안 등, 2010) 때문에 CO<sub>2</sub> 지중저장을 위한 저류층의 안정성을 판단하는데 중요한 의미를 지닐 것으로 판단된다.

추가적으로 균열전과 단계에 따른 축방향 변형률과 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화 시킨 결과는 아래의 Table 5.3과 같으며 이상의 결과값은 응력 수준과 마찬가지로 각 반응조건에 반응한 시험편들의 단축압축시험을 실시하여 얻어진 평균값이다. 반응시키지 않은 세일 시험편의 축방향 및 횡방향 변형은 균열개시응력수준에서는 최대강도까지 발생한 변형률의 약 25%정도로 미비하지만 균열 손상 응력 수준에서는 급격히 증가하여 최대강도까지 발생한 변형률의 약 60%수준으로 변형이 발생한 것을 확인할 수 있다. 그리고 물과 염수에만 반응한 세일의 각 구간에서의 변형은 반응시킨 않은 시험편의 변형과 비슷한 수준으로 나타나는 것으로 검토되었다. 그러나 초임계 CO<sub>2</sub> 및 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물과 염수에 반응한 시험편들에서는 균열 단힘 응력까지 발생한 축방향 변형비율은 반응시키지 않은 세일 시험편들에 비하여 상대적으로 크게 나타났다. 반면 균열 단힘 응력 수준 이후에 발생한 균열 개시 및 균열 손상 응력수준까지의 축방향 및 횡방향 변형은 반응시키지 않은 세일 시험편들에 비해 감소하는 것으로 분석되었다.

Table 5.3 Axial and lateral strains, corresponding to the stages of crack development, normalized with respect to maximum strains recorded at failure (shale)

Shale Reaction	Crack closed strain (%)		Crack initiation strain(%)		Crack damage strain (%)	
	Axial	Lateral	Axial	Lateral	Axial	Lateral
Condition						
Case R	2.74	0.92	46.11	22.78	84.84	68.62
Case W	3.99	1.09	53.39	25.59	83.15	60.03
Case B	4.12	0.53	42.10	20.32	79.03	55.36
Case C	4.14	0.97	34.64	12.54	67.88	40.19
Case WC	5.41	0.32	30.49	7.30	55.65	22.27
Case BC	7.40	1.02	42.37	19.71	76.86	52.33

특히 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들의 균열 개시 및 균열 손상 응력수준까지의 횡방향 변형이 차지하는 비율은 최대응력까지 발생한 전체 횡방향 변형의 20% 정도로 매우 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응한 세일 시험편들에서 급격한 취성파괴가 발생하지 않고 상대적으로 연성특성이 강화되어 균열손상응력 수준 이후에 발생한 불안정한 균열의 성장에 의해 대부분의 횡방향 변형이 발생한 후 파괴되었기 때문인 것으로 판단되었다(Figure 5.7).

이러한 거동은 체적변형을 곡선의 기울기와 균열손상응력 수준 이후의 곡선 형태를 통해서도 알 수 있다. Figure 5.4와 Figure 5.5와 같이 물 또는 염수에만 반응 시킨 시험편의 곡선의 형태는 반응시키지 않은 시험편과 크게 다르지 않다. 이는 물 과 염수에 반응 시킨 시료의 경우 최대응력의 감소 경향은 보이지만 파괴 전 변형이 작아 체적 팽창이 거의 발생하지 않는 것으로 판단되며 파괴 전 거동이 반응시키지 않은 시료와 비슷한 것으로 판단되었다. 하지만 Figure 5.6, 5.7, 5.8에 나타낸 바와 같이 초임계 CO<sub>2</sub> 및 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물과 염수에 반응한 세일 시험편의 경우 균열손상응력 이후 불안정한 균열의 성장으로 인해 영구 변형이 크게 발생하여 체적 팽창이 훨씬 많이 발생한 후 파괴되는 연성거동을 하는 것을

알 수 있다.

다음은 각 시험편의 응력-체적변형률 곡선을 바탕으로 응력-변형률 곡선 또한 구간을 분류하였으며 세일의 탄성계수 및 포아송비의 변화를 분석하였다. 탄성계수와 포아송비는 탄성 영역 안에서만 적용 되므로 본 연구에서는 응력-변형률 곡선 에서 균열 개시 응력 이전의 구간(ii)에서의 접선 탄성계수 및 포아송비를 구하였다. Table 5.1에 세일 시험편들의 탄성계수와 포아송비를 나타내었으며, Table 5.4는 그 결과값들을 평균값으로 정리해 놓은 표이다. 먼저 탄성계수의 경우 반응 시키지 않은 시험편과 비교했을 때 각각의 환경에 반응 시켰던 시험편들에서 전체적으로 그 크기가 감소하는 경향을 보였다. 감소되는 정도를 분석해 본 결과 물, 염수 또는 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응시킨 시험편들의 탄성계수 감소 정도는 비슷한 경향을 나타냈다. 그러나 초임계 CO<sub>2</sub>가 물 또는 염수에 용해된 환경(Case WC, BC)에 반응시켰던 시험편들의 탄성계수는 CO<sub>2</sub>를 배제하고 물 또는 염수에만 반응시켰던 시험편(Case W, Case B)들의 탄성계수보다 더 많이 감소하였다. 이는 초임계 CO<sub>2</sub>가 물 또는 염수에 용해되면서 암석 시험편의 탄성계수에 미치는 영향이 증대된 것이라고 보여진다. 이 중 각 반응조건에 따른 감소 정도로 보아 Case WC의 환경, 즉 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물이 세일의 탄성계수에 가장 큰 영향을 미친다고 판단되었다.

Table 5.4 Elastic modulus and Poisson's ratio of non-reacted and reacted shale

Reaction condition <sup>1)</sup>	$E_i$ (GPa)		$\nu_i$	
	Avg.	S.D	Avg.	S.D
Case R	23.0	0.72	0.15	0.006
Case W	20.1	2.11	0.16	0.019
Case B	18.7	3.30	0.16	0.016
Case C	19.5	1.33	0.14	0.024
Case WC	17.6	2.22	0.15	0.020
Case BC	17.8	2.19	0.16	0.023

1) Case R: Dry-rock, Case W: H<sub>2</sub>O, Case B : Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>,

Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>

이에 반해 선형 탄성구간에서의 포아송비는 반응 조건에 따른 특별한 경향이 나타나지는 않았다. 다만 반응 후 시험편들의 포아송비 편차가 반응 시키지 않은 시험편들에 비해 컸으며, 이는 각 환경에 반응한 후 나타나는 시험편의 축·횡방향 변형의 변화가 일정하지 않고 변동성이 큰 것으로 분석되었다. 위의 결과로부터 초임계 CO<sub>2</sub> 또는 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물이 암석의 변형 거동에 미치는 영향이 물 또는 염수에 의한 영향보다 클 것이라고 판단되나 좀더 명확한 경향성 파악이 필요할 것으로 여겨진다. 이를 위하여 시험편의 개수를 늘려 추가적인 실험과 함께 좀더 객관화된 균열전파단계별 기준을 구분 하기 위해서 균열체적변형률(crack volumetric strain)의 이용과 미소파괴음(acoustic emission)시험 등을 병행하여 실험을 해야 할 것으로 판단된다.

## (2) 사암

사암 시험편에 대해 Case R은 3개, Case W, B는 각각 2개, Case C은 4개, Case WC, BC는 각각 5개의 시험편에 대하여 단축압축실험을 실시한 후 Figure 5.9, 10, 11, 12, 13과 같은 응력-변형률 및 응력-체적변형률 곡선을 얻을 수 있었다. 그리고 모든 시험편들에 대하여 최대압축응력(peak stress,  $\sigma_f$ ) 및 균열전파단계별 응력수준과 탄성계수 및 포아송비를 계산하였으며 이를 Table 5.5에 나타내었다.

Table 5.6은 세일과 마찬가지로 사암 시험편들의 변형 및 파괴거동 분석을 위하여 최대응력과 최대응력에 대한 백분율로 균열단힘응력, 균열개시응력 및 균열손상응력을 나타낸 것이다. 반응 후 사암의 초기 균열 단힘 응력은 최대응력의 3% ~ 5% 수준으로 반응 시키지 않은 사암 시험편에 비해 모두 약 3%정도 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 이후의 균열개시 응력과 균열손상응력 수준은 반응 시키지 않은 시료와 비교 하였을 때 반응 조건에 따른 각 구간들이 나타내는 시점들은 약간의 차이를 보이지만 어떠한 경향성을 보이지는 않았으며, 비슷한 수준이라 할 수 있었다.



Table 5.5 Raw data of the uniaxial compression test for sandstone

Specimen	UCS(MPa)	E(GPa)	$\nu$	$\sigma_{cc}$ (MPa)	$\sigma_{ci}$ (MPa)	$\sigma_{cd}$ (MPa)
Sa-R-5	219.0	62.7	0.21	18.7	128.6	190.3
R-6	280.7	68.0	0.21	18.0	135.5	227.2
R-7	245.6	63.0	0.21	16.0	121.6	210.0
Avg.	248.4	64.6	0.21	17.5	128.6	209.1
S.D.	31.0	3.0	0.001	1.4	6.9	18.4
Sa-W-1	271.4	76.1	0.21	10.6	164.9	235.6
W-2	258.7	70.1	0.21	10.2	165.5	232.5
Avg.	265.0	73.1	0.21	10.4	165.2	234.0
S.D.	8.9	4.3	0.002	0.3	0.4	2.2
Sa-B-1	235.5	60.9	0.19	10.5	75.1	198.0
B-2	199.4	56.2	0.17	9.9	64.0	167.6
Avg.	217.5	58.5	0.18	10.2	69.6	182.8
S.D.	25.6	3.3	0.015	0.4	7.9	21.6
Sa-C-5	273.3	52.6	0.17	11.5	140.3	237.8
C-6	303.7	61.3	0.20	12.3	168.5	275.3
C-7	275.7	66.6	0.18	12.0	150.6	249.8
C-8	251.1	49.8	0.20	13.8	138.4	200.2
Avg.	276.0	57.6	0.18	12.2	149.4	240.8
S.D.	21.6	7.8	0.014	0.7	13.8	31.2
Sa-WC-1	233.4	73.2	0.23	8.4	121.5	196.2
WC-2	248.0	67.9	0.23	9.4	117.0	181.4
WC-3	270.2	63.5	0.24	10.4	125.0	188.2
WC-5	279.1	81.3	0.23	14.1	128.8	212.1
WC-6	279.7	86.4	0.24	14.3	130.9	210.2
Avg.	262.1	74.5	0.24	11.3	124.6	197.6
S.D.	20.5	9.4	0.005	2.8	5.6	13.4
Sa-BC-1	235.2	62.2	0.24	8.0	121.8	174.7
BC-2	200.9	66.3	0.21	7.4	124.6	175.1
BC-3	240.3	71.1	0.24	7.2	129.7	181.1
BC-4	270.0	81.6	0.21	8.8	170.3	230.8
BC-5	260.4	74.1	0.22	8.1	131.8	209.0
Avg.	241.4	71.1	0.22	7.9	135.6	194.1
S.D.	26.7	7.4	0.017	0.6	19.8	24.9

Avg.: Average, S.D.: Standard Deviation

Table 5.6 Normalized values of stress threshold levels on stress-strain curve for sandstone

Sandstone Reaction	Crack closed stress ( $\sigma_{cc} / \sigma_f \times 100$ , %)		Crack initiation stress ( $\sigma_{ci} / \sigma_f \times 100$ , %)		Crack damage stress ( $\sigma_{cd} / \sigma_f \times 100$ , %)	
Condition	Avg.	S.D	Avg.	S.D	Avg	S.D
Case R	7.2	1.19	52.7	5.73	84.4	3.13
Case W	3.9	0.02	62.4	2.26	88.3	2.14
Case B	4.7	0.35	31.9	0.14	84.0	0.03
Case C	4.4	0.52	54.1	1.91	87.0	5.13
Case WC	4.3	0.75	47.7	2.48	75.6	5.31
Case BC	3.3	0.26	56.3	5.86	80.5	5.80

1) Case R: Dry-rock, Case W: H<sub>2</sub>O, Case B: Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>,

Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>

다만 염수에만 반응 시킨 시험편(Case B)에서 균열 개시 응력 수준은 감소 하였지만, 이 후의 균열 손상 응력은 반응 시키지 않은 시험편의 응력 수준과 동일하였다. 이와 같이 사암의 최대응력에 대한 균열전파단계별 응력수준 비율의 변화는 세일 시험편들에 비해 미비한 것으로 분석되었다.

세일과 동일한 방법으로 분석한 균열전과 단계에 따른 사암의 축방향 변형률과 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화시킨 결과는 아래의 Table 5.7와 같다.

Table 5.7 Axial and lateral strains, corresponding to the stages of crack development, normalized with respect to maximum strains recorded at failure (sandstone)

Sandstone Reaction	Crack closed strain (%)		Crack initiation strain(%)		Crack damage strain (%)	
	Axial	Lateral	Axial	Lateral	Axial	Lateral
Condition						
Case R	5.45	2.79	49.77	32.40	84.07	69.40
Case W	2.77	1.63	60.82	40.43	90.00	74.06
Case B	4.51	2.42	35.02	20.04	89.36	73.09
Case C	4.61	1.47	55.03	32.90	87.48	70.29
Case WC	3.21	1.34	41.87	23.02	70.70	49.22
Case BC	1.69	0.96	49.38	30.91	74.89	57.27

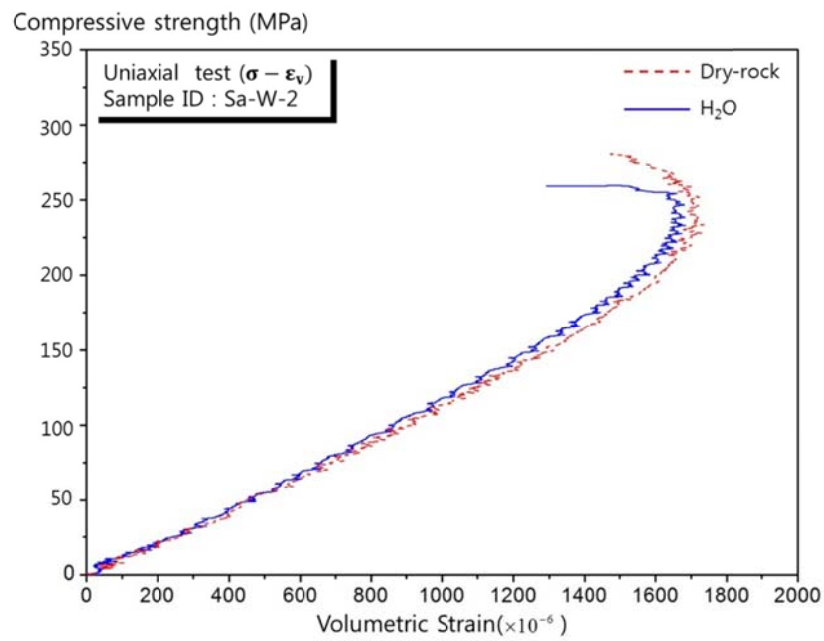
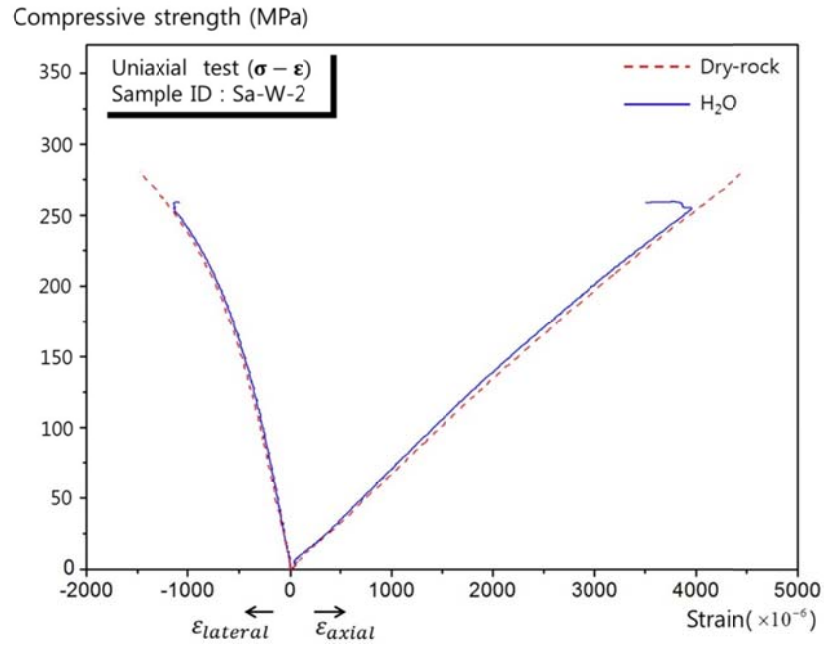


Figure 5.9 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with  $H_2O$

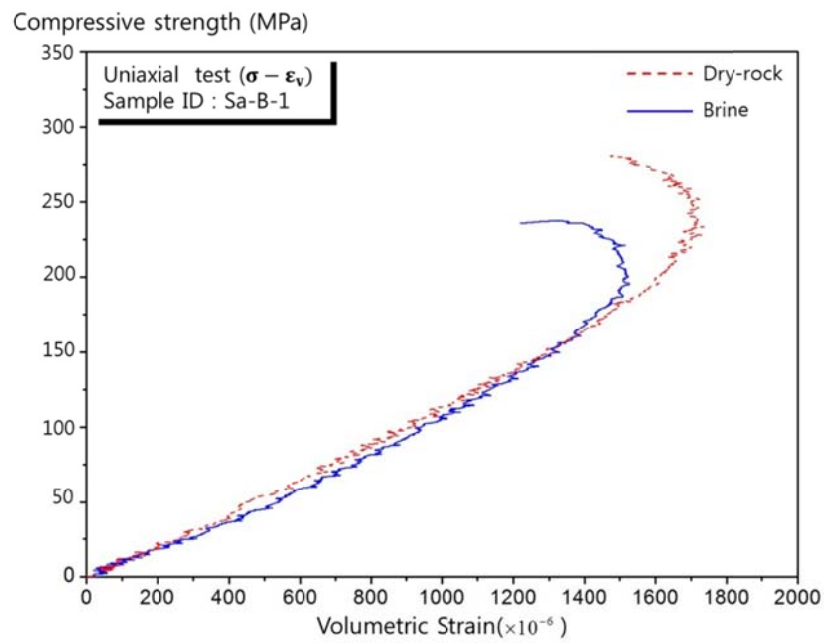
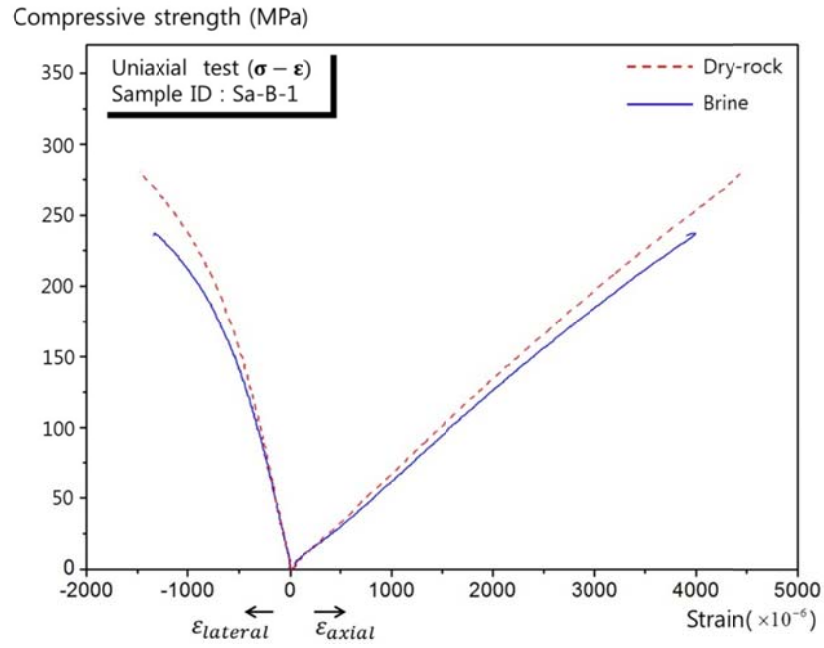


Figure 5.10 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with Brine

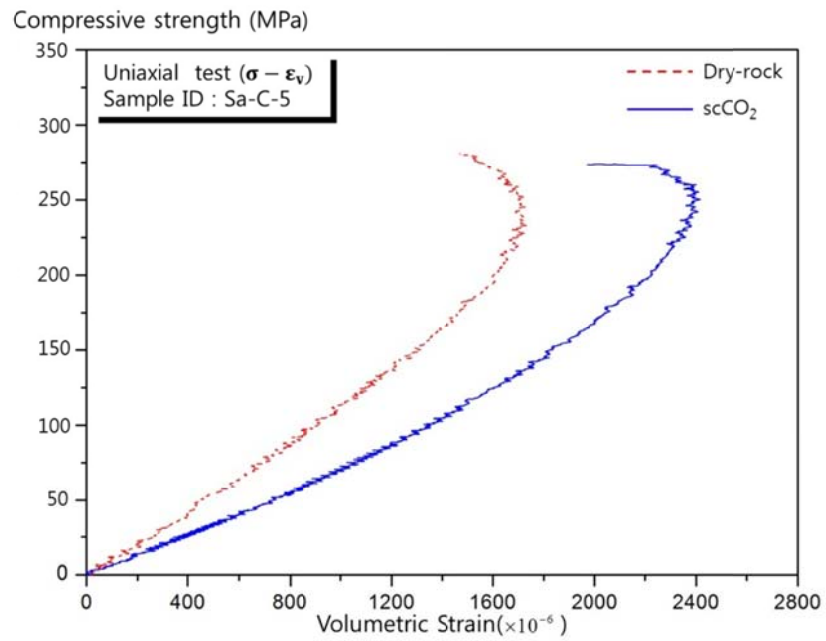
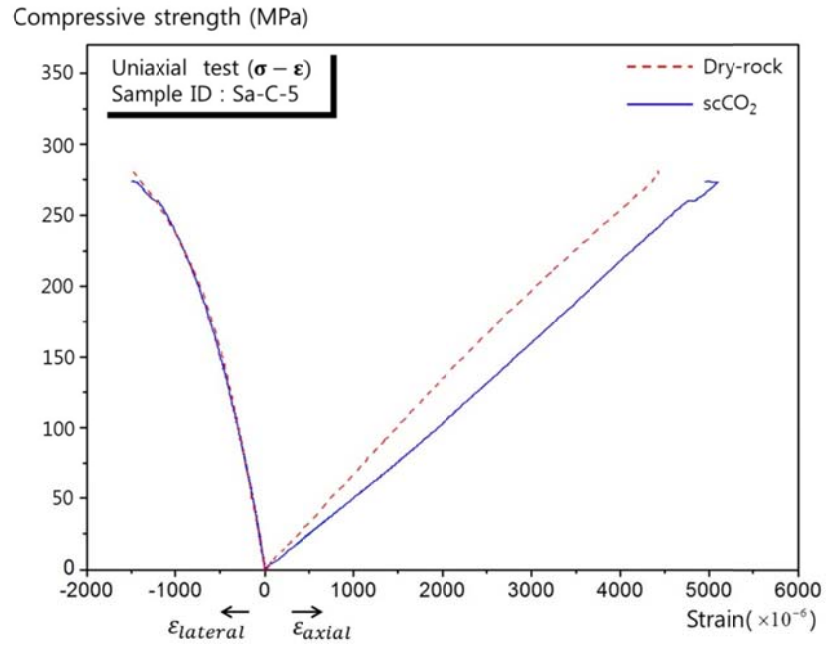


Figure 5.11 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with  $\text{scCO}_2$

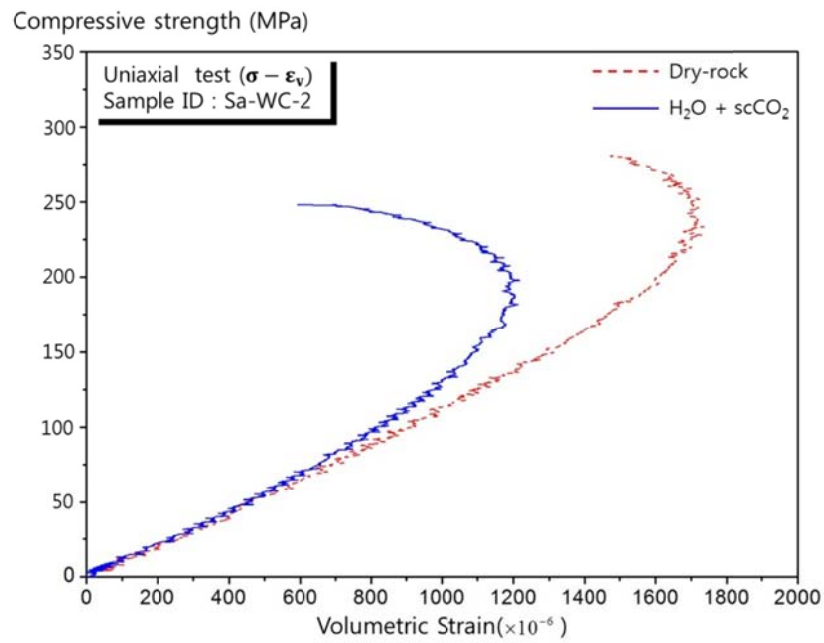
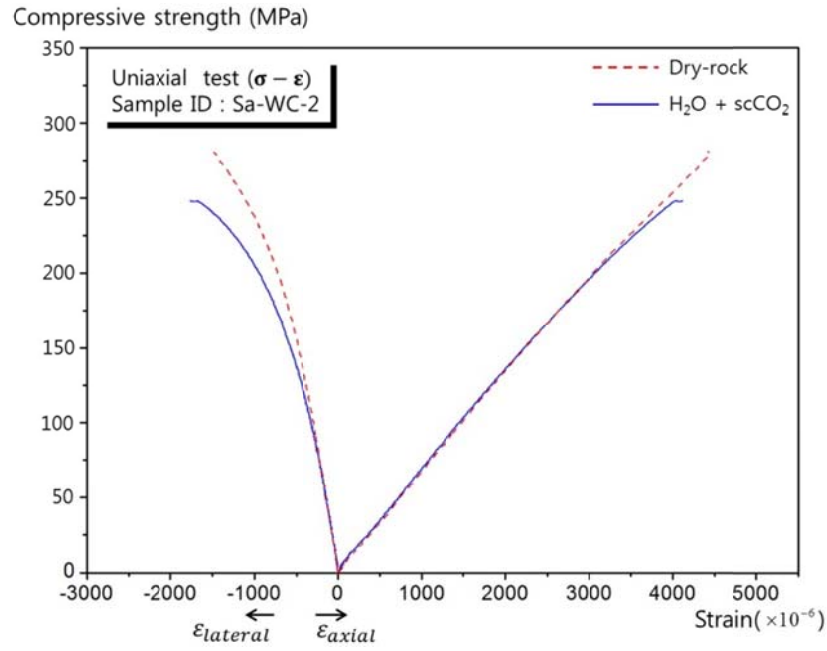


Figure 5.12 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with  $H_2O + scCO_2$

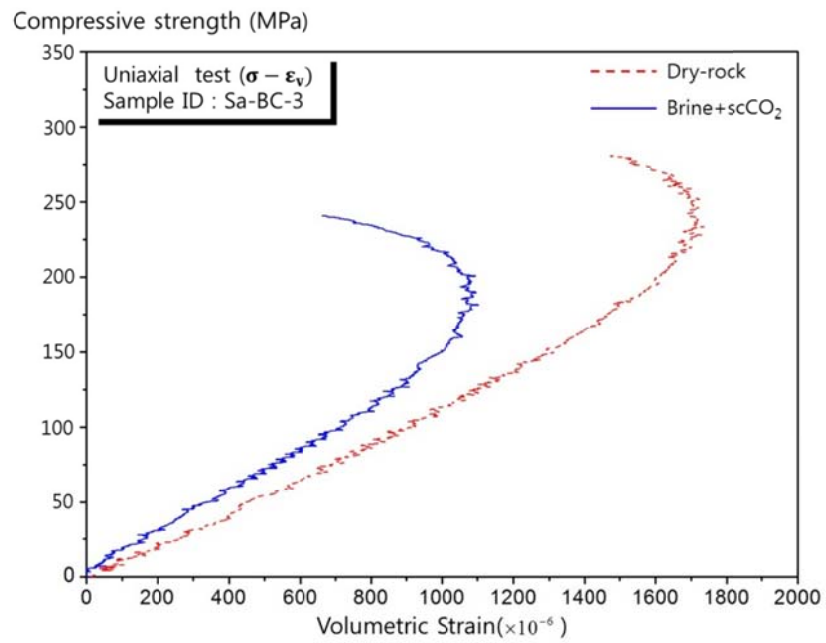
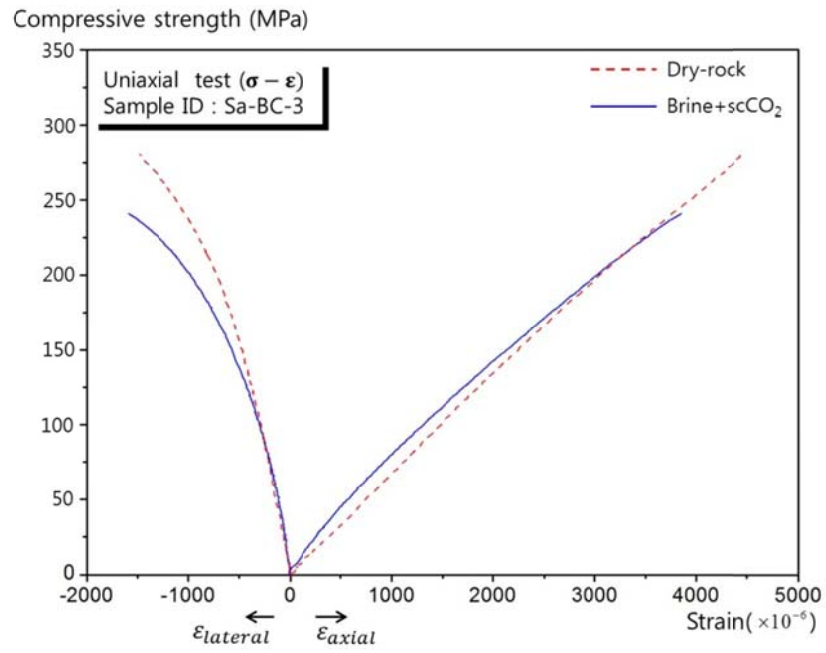


Figure 5.13 The stress-strain and stress-volumetric strain curve of uniaxial compressive test of sandstone reacted with Brine + scCO<sub>2</sub>

균열단합 및 개시응력 수준에서의 축방향 및 횡방향 변형 비율은 반응 조건별로 각기 다르고 경향성 또한 찾기 어려웠다. 균열손상응력 수준까지의 축방향 및 횡방향 변형 비율은 물 또는 염수 그리고 초임계 CO<sub>2</sub>에 만 반응시킨 Case W, B, C의 시험편들의 경우 반응시키지 않은 시험편들과 그 크기가 유사하였다. 그러나 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들에서는 균열손상응력 수준까지의 변형이 차지하는 비율이 20%정도 감소하는 것으로 분석되었다. 이는 사암 또한 셰일과 마찬가지로 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물과 반응한 후 변형거동의 변화가 다른 조건에 반응한 시험편들에 비해 큰 것으로 판단되었다.

Table 5.8에 선형탄성구간에서의 사암 시험편들의 탄성계수 및 포아송비의 평균값을 비교하였다. 각각의 환경에 반응한 후 나타난 시험편들의 탄성계수는 반응조건 별로 약간 상이 하지만 크게 변화하지 않는 것으로 분석되었다. 포아송비 또한 Case B, C의 시험편들이 축방향 변형률의 증가에 따라 그 크기가 감소 하였고, 다른 환경에 반응하였던 시험편들은 미세하게 증가하여 그 경향성을 찾기 힘들었다. 하지만 반응 후 시험편들의 탄성계수와 포아송비의 표준편차가 상대적으로 커졌다. 이는 반응 후 시험편들의 물성변화가 일정하지 않고 셰일과 마찬가지로 그 변동성이 커진 것으로 판단되었다.

Table 5.8 Elastic modulus and Poisson's ratio of non-reacted and reacted sandstone

Reaction condition <sup>1)</sup>	$E_i$ (GPa)		$\nu_i$	
	Avg.	S.D	Avg.	S.D
Case R	64	3.0	0.21	0.001
Case W	73	4.3	0.21	0.002
Case B	58	3.3	0.18	0.015
Case C	58	7.8	0.18	0.014
Case WC	74	9.4	0.24	0.005
Case BC	71	7.4	0.22	0.017

1) Case R: Dry-rock, Case W: H<sub>2</sub>O, Case B : Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>,

Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>



## 5.2 삼축압축실험

### 5.2.1 실험 방법

정육면체형 시료에 3방향 주응력을 다르게 줄 수 있는 진삼축압축시험 (true triaxial compression test) 외에 일반적으로 시행하는 삼축압축실험은 정수압이 구속압으로서 원통형의 암석시험편의 표면에 작용하는 상태에서 암석의 파괴가 일어날 때까지 시험편에 축방향의 하중을 가함으로써 암석의 최대응력을 측정하는 시험이다. 각각 다른 구속압 상태에서의 일련의 시험을 실시함으로써 Mohr 원과 파괴포락선을 구하고 점착력과 마찰각을 얻을 수 있다. 시험편은 NX 크기인 직경이 52 mm, 높이가 110 mm 정도인 원형 실린더 형태로 제작하였다. 시료의 개수는 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응하지 않은 시료에 대해 사암은 1set(일축1개, 삼축3개, 인장 1개), 셰일은 2set(일축2개, 삼축6개, 인장2개)를 실시하였다. 그리고 단축압축실험과는 다르게 증류수 또는 염수는 고려하지 않고 초임계 CO<sub>2</sub>와 2주간 반응시킨 사암과 셰일 시료에 대해 각각 1set, 2set씩 삼축압축실험을 하였다. 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응한 시료는 반응기에서 꺼낸 후 단축압축실험과 동일하게 105±2 °C의 건조기 속에서 24시간 정도 건조시킨 후 실험을 실시하였다. 실험에 사용한 축방향 재하 시험기는 단축압축실험에 사용한 것과 동일하고, 구속압은 Figure 5.14의 서보제어가 가능한 유압펌프와 삼축셀로 조절하였다. 구속압은 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa로 하였으며 일축 및 인장시험도 포함하여 실험결과를 분석하였다. Figure 5.15는 재하하중 200t인 하중기를 사용하여 진행 중인 삼축압축실험 모습이다.

본 연구에서는 시험편의 인장 강도 측정을 위해 압열인장시험(Brazilian test)을 수행하였다. 이 시험법에 대한 근거는 원판형 시험편의 상하에서 집중하중 P를 가했을 때 시험편 중심에서는 인장응력의 3배 크기로 압축응력이 작용하지만 인장강도는 압축강도의 0.1~0.2배 이므로 먼저 파괴된다는 실험적인 사실에 기초한 것이다. 일반적으로 원판형 시험편의 크기

는 시험편의 길이가 직경에 대해 0.5~1.0인 시험편이 추천되고 있다. 본 연구의 삼축압축실험 대상 시험편이 NX크기의 시험편(D: 52 mm)이므로 반경과 거의 동일한 길이인 40 mm 를 갖도록 성형한 후 실험을 실시하였다. 실험은 특정한 곡률반경을 가지는 두 개의 강철 하중 틀과 이를 연결하는 가이드 핀으로 구성된 Brazil 시험 기구를 이용하였다. 시험편의 인장 강도  $\sigma_t$  는 다음과 같은 식으로 계산 되었다.

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi DL} \quad (5.4)$$

여기서, P는 하중, D와 L은 각각 시험편의 직경과 두께를 나타낸다.



Figure 5.14 Hydraulic pump and Hoek cell for tri-axial compression test



Figure 5.15 A general view of the tri-axial compression test

## 5.2.2 단힘 해의 적용

본 연구에서는 삼축압축실험을 통해 얻은 데이터를 통해 각각의 구속압에 대한 Mohr원을 구하고 이에 대한 파괴포락선을 얻을 때 좀더 객관화된 접근을 위해 단힘 해 공식(closed form solution)을 적용하였다. 단힘 해를 이용한 접근 방법은 두 개의 근접해 있는 Mohr 원에 대해서 선형, 포물선 또는 쌍곡선형의 포락선을 가정했을 때 이 포락선이 지나는 두 원 상의 접점과 접점에서의 기울기 그리고 포락선의 기울기 등을 단힘 해 공식을 이용해서 찾는 방식이다. 이러한 단힘 해를 찾기 위해서는 각 원에 대한 최대 최소 주응력 ( $\sigma_1, \sigma_4$ )와 ( $\sigma_3, \sigma_6$ )과 Mohr 원의 반지름과 중심 좌표인 ( $r_a, r_b$ )과 ( $c_a, c_b$ )가 필요하다(Figure 5.16).

이 때 두 개 이상의 Mohr 원에 대해 단힘 해를 적용하기 위한 확장된 방법으로는 근접해 있는 두 개의 원에 대해 포락선과 접하는 접점들을 찾아 이 점들에 대해 최소 자승법 또는 3차 스플라인 곡선을 적용하여 회귀식을 찾는 방식이 있다. 그 과정은 Figure 5.17 에서 보는 바와 같이 먼저 C1 Mohr 원과 근접해 있는 C2 Mohr 원에 대해 가정한 포락선과 접하는 접점 1과 2의 좌표값을 얻는다. 그리고 C1원과 C2원은 각각 smaller circle 과 lager circle로 칭하게 된다. 이 후 다시 C2원과 C3원에 대해 포락선과 접하는 접점 2'과 3을 찾게 되고, 이 때 C2원은 C3원에 대한 smaller circle로 바뀌게 되는 방식으로 두 개 이상의 Mohr 원에 대해 접점을 찾게 된다.

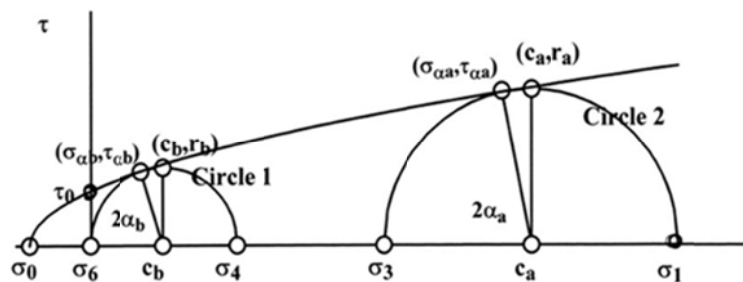


Figure 5.16 Some of the notation used in closed form analysis (Pincus, 2000).

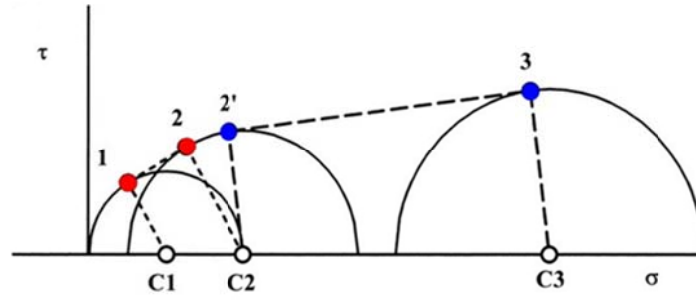


Figure 5.17 Closed form segments 1-2 and 2-3 (Pincus, 2000)

Table 5.9는 포락선의 형태를 선형, 포물선형 그리고 쌍곡선형으로 가정했을 때 Mohr 원 상의 점점들을 구하기 위한 식을 정리한 것이다

Table 5.9 Closed-form solution for linear, parabolic and hyperbolic of two Mohr circles (Pincus, 2000)

Envelope	Tangent point	
	$\sigma_\alpha$	$\tau_\alpha$
Linear	Larger circle	$\frac{-c_a c_b + r_a r_b + c_a^2 - r_a^2}{c_a - c_b}$
	Smaller circle	$\frac{c_a c_b - r_a r_b - c_a^2 + r_a^2}{c_a - c_b}$
Parabolic	Larger circle	$c_a - \frac{1}{2} \frac{(r_a^2 - r_b^2)}{(c_a - c_b)}$
	Smaller circle	$c_b - \frac{1}{2} \frac{(r_a^2 - r_b^2)}{(c_a - c_b)}$
hyperbolic	Larger circle	$c_a \left(1 - \frac{(r_a^2 - r_b^2)}{(c_a^2 - c_b^2)}\right)$
	Smaller circle	$c_b \left(1 - \frac{(r_a^2 - r_b^2)}{(c_a^2 - c_b^2)}\right)$

본 연구에서는 쌍곡선형 포락선을 가정했을 때 각각의 근접해 있는 두 개의 원에 대해 포락선과 접하는 접점들을 찾아 이 점들에 대한 선형 회귀식을 구하여 반응 전 후의 암석 시료에 대한 내부 마찰각 및 점착강도를 비교하였다.

## 5.2.2 실험 결과

초임계 CO<sub>2</sub>와 2주간 반응한 암석 시료와 반응하지 않은 암석 시료에 대한 삼축압축실험 결과가 Table 5.10에 요약되어 있다.

Table 5.10 Triaxial compression tests of dry-rock and reacted rock

Specimen ID	Reaction condition	Confining pressure (MPa)	Ultimate Compressive Strength (MPa)
Sh-R-1	Dry-rock	0	165
Sh-R-2		5	207
Sh-R-3		10	218
Sh-R-4		15	229
Sh-R-t1		•	12
Sh-C-1	ScCO <sub>2</sub>	0	114
Sh-C-2		5	164
Sh-C-3		10	193
Sh-C-4		15	203
Sh-C-t1		•	9
Sh-R-5	Dry-rock	0	135
Sh-R-6		5	139
Sh-R-7		10	171
Sh-R-8		15	180
Sh-R-t2		•	9
Sh-C-5	ScCO <sub>2</sub>	0	98
Sh-C-6		5	145
Sh-C-7		10	150
Sh-C-8		15	196
Sh-C-t2		•	8
Sa-R-1	Dry-rock	0	258
Sa-R-2		5	288
Sa-R-3		10	307
Sa-R-4		15	321
Sa-R-t		•	17
Sa-C-1	ScCO <sub>2</sub>	0	132
Sa-C-2		5	158
Sa-C-3		10	176
Sa-C-4		15	191
Sa-C-t		•	9

사암과 다르게 셰일의 경우 암석 내 층리의 발달 정도에 따라 물성의 차이가 존재할 것으로 판단되어 시료 제작 당시 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응시키 고자 하는 시험편들과 대조군으로 사용할 반응하지 않은 시험편들을 같은 셰일 암석에서 코어링하여 성형하였다. 따라서 Table 5.10에서 Sh-R-1, 2, 3, 4 와 Sh-C-1, 2, 3, 4이 같은 암석에서 코어링한 것이며(Group 1 이하), Sh-R-5, 6, 7, 8 과 Sh-C-5, 6, 7, 8(Group 2 이하)이 같은 암석에서 코어링한 것이다. 따라서 Group 1과 Group 2가 각각의 비교 대상을 나타내고 있다. 또한 두 암종의 인장 실험 결과는 셰일과 사암 각각 ‘Sh or Sa - R or C - t’로 나타내 었다. 실험 결과 셰일과 사암 모두 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응한 시료에서 압축강 도 및 인장강도 저하가 나타났으며, 그 정도는 사암이 40% 이상으로 크게 나타났다. 실험 결과를 바탕으로 Mohr 원을 도시하고 5.2.1절에서 나타난 바와 같이 Closed form solution 을 적용하여 파괴 포락선을 얻고자 하였다.

Table 5.11 The coordinates of the contact of points (sandstone)

	CF linear		CF parabolic		CF hyperbolic	
	$\sigma_{\alpha}$	$\tau_{\alpha}$	$\sigma_{\alpha}$	$\tau_{\alpha}$	$\sigma_{\alpha}$	$\tau_{\alpha}$
Sa-R-1, 2, 3, 4						
Circle 1	37.53	91.06	33.19	86.48	39.19	92.70
Circle 2	46.08	99.67	50.41	103.85	44.42	97.96
	62.88	114.12	60.75	112.53	64.18	115.06
Circle 3	70.83	119.95	72.97	121.48	69.54	118.98
	90.96	132.35	90.01	131.86	91.94	132.85
Circle 4	98.24	136.08	99.19	136.56	97.26	135.57
Sa-C-1, 2, 3, 4						
Circle 1	20.93	48.13	17.27	44.44	22.45	49.51
Circle 2	29.34	55.98	32.99	59.17	27.81	54.51
	38.06	62.99	36.19	61.66	39.19	63.75
Circle 3	45.90	68.39	47.76	69.65	44.76	67.60
	52.69	72.62	51.54	71.96	53.61	73.12
Circle 4	60.12	76.76	61.27	77.38	59.21	76.24

Closed form solution 적용을 위해 먼저 선형, 포물선 그리고 쌍곡선형의 포락선을 가정하여 각각의 Mohr 원에 대한 접점들의 좌표값( $\sigma_\alpha$ ,  $\tau_\alpha$ )을 Table 5.9의 식을 통해 구하였고 이를 Table 5.11 과 Table 5.12에 나타내었다. 그리고 위의 접점들에 대해 선형 회귀 분석을 실시하여 파괴 포락선을 도출하여 내부 마찰각 및 점착강도를 구하였다. 이 때 Closed form solution 적용 시 가정했던 세 가지의 경우 중 (선형, 포물선, 쌍곡선형) 회귀 분석 시 상관계수(R-square) 가 가장 높게 나타나는 쌍곡선형태의 포락선을 가정했을 때 도출된 접점들을 이용해 파괴 포락선을 도시하였다.

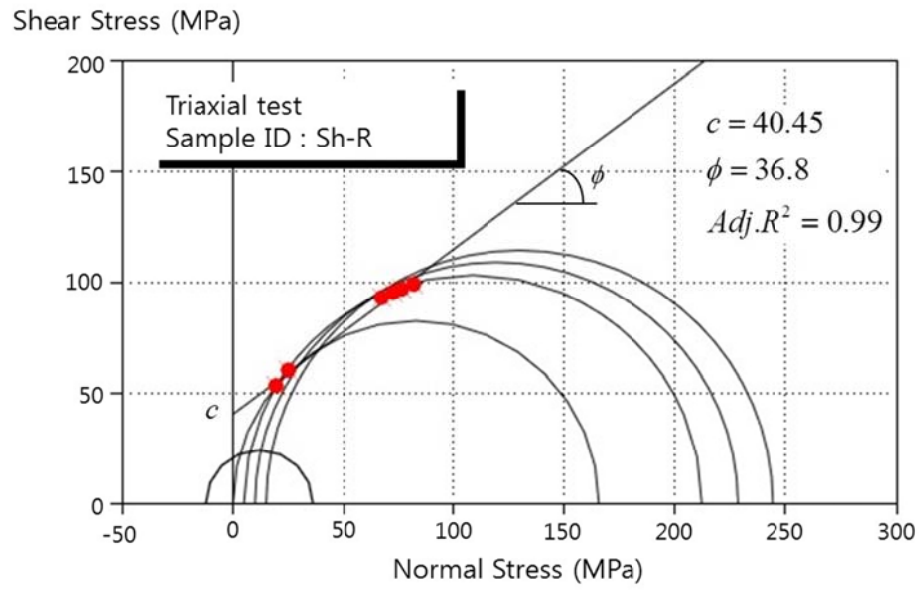
Figure 5.18, 19, 20은 실험결과에 대한 세일과 사암의 Mohr 원과 접점들에 대해 선형 회귀 결과 얻어진 파괴 포락선을 나타낸 그림이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 세일의 Group 1과 Group 2의 경우 반응 전 후의 내부 마찰각의 변화는  $36.8^\circ$  에서  $38.5^\circ$  와  $28.38^\circ$  에서  $28.31^\circ$  로 크게 변화가 없었지만 점착강도가 반응 후의 시료에서 두 경우 모두  $100 \text{ kgf/cm}^2$  이상 감소 하는 것으로 분석되었다. 사암 또한 세일과 마찬가지로 반응 후의 시료에서 내부 마찰각의 변화는  $36.3^\circ$  에서  $36.0^\circ$  로 큰 차이가 없었지만 점착강도가 약 50% 정도 감소하는 것으로 나타났다.

하지만 위의 삼축압축실험 결과는 다소 한계가 있는 것으로 시험편의 개수가 세일의 경우 2Set, 사암은 1Set만을 대상으로 하였기 때문에 데이터의 개수가 제한적이었으며, 초임계  $\text{CO}_2$ 만 반응시킨 Case C의 시험편에 대해서만 실험을 실시하여 반응 조건 별로 비교 대상이 없는 문제점이 있었다. 그리고 단축압축실험 결과와 다소 상반된 결과를 나타내는 시험편들도 있었으며 이는 시험편의 차이 또는 시험오차에 의한 것이라고 판단되었다. 따라서 추후 초임계  $\text{CO}_2$ 와 반응시킨 시험편들 뿐만 아니라 반응 조건 별로 반응시킨 시험편들에 대한 추가적인 실험이 필요할 것으로 보인다.

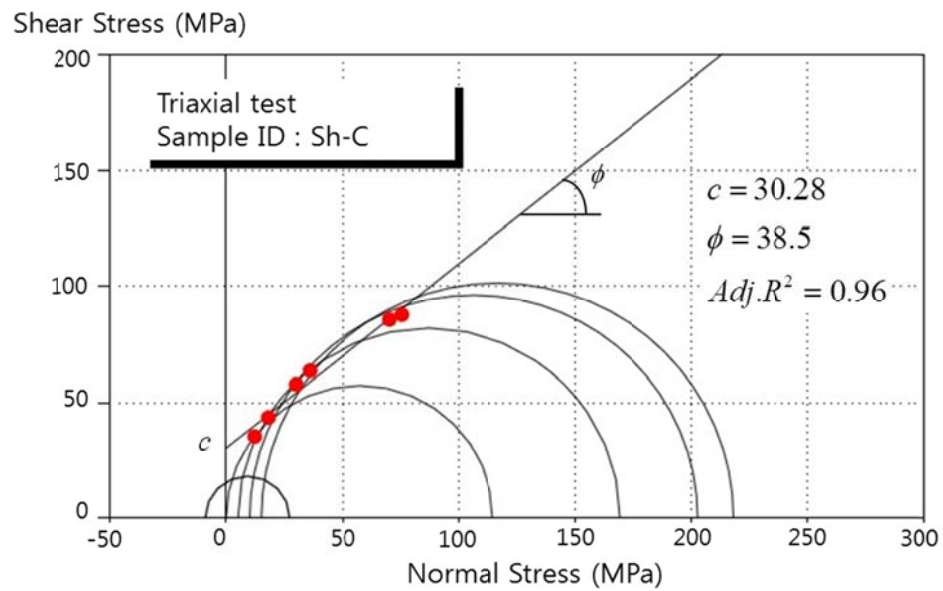
Table 5.12 The coordinates of the contact of points (shale)

	CF linear		CF parabolic		CF hyperbolic	
	$\sigma_\alpha$	$\tau_\alpha$	$\sigma_\alpha$	$\tau_\alpha$	$\sigma_\alpha$	$\tau_\alpha$
Sh-R-1, 2, 3, 4						
Circle 1	17.72	51.16	10.52	40.37	19.47	53.28
Circle 2	26.65	62.50	33.85	70.69	24.93	60.25
	66.36	92.92	65.73	92.69	67.24	93.29
Circle 3	73.33	95.89	73.96	96.16	72.46	95.52
	75.67	96.86	75.13	96.64	76.44	97.16
Circle 4	82.52	99.59	83.07	99.80	81.75	99.28
Sh-C-1, 2, 3, 4						
Circle 1	10.53	33.08	14.77	12.91	12.18	35.29
Circle 2	19.61	45.90	28.66	56.56	17.96	43.48
	28.57	56.46	24.40	52.01	29.85	57.70
Circle 3	37.08	64.88	41.25	68.76	35.80	63.59
	69.34	85.50	68.88	85.33	70.06	85.77
Circle 4	76.09	88.02	76.57	88.20	75.38	87.76
Sh-R-5, 6, 7, 8						
Circle 1	40.39	61.73	40.03	61.57	40.93	61.96
Circle 2	44.24	63.41	44.61	63.57	43.71	63.18
	30.09	55.10	26.73	52.38	31.84	56.39
Circle 3	41.72	63.94	45.08	66.36	39.96	62.57
	67.07	76.87	66.77	76.78	67.65	77.04
Circle 4	73.52	78.82	73.81	78.90	72.92	78.63
Sh-C-5, 6, 7, 8						
Circle 1	9.29	28.64	6.88	8.16	10.89	30.72
Circle 2	18.34	41.12	26.94	50.92	16.74	38.83
	74.63	70.04	74.63	70.05	74.64	70.05
Circle 3	74.63	70.07	79.66	70.07	79.64	70.07
	23.81	41.74	15.63	27.51	24.44	42.61
Circle 4	32.82	53.91	41.00	63.46	32.19	53.04



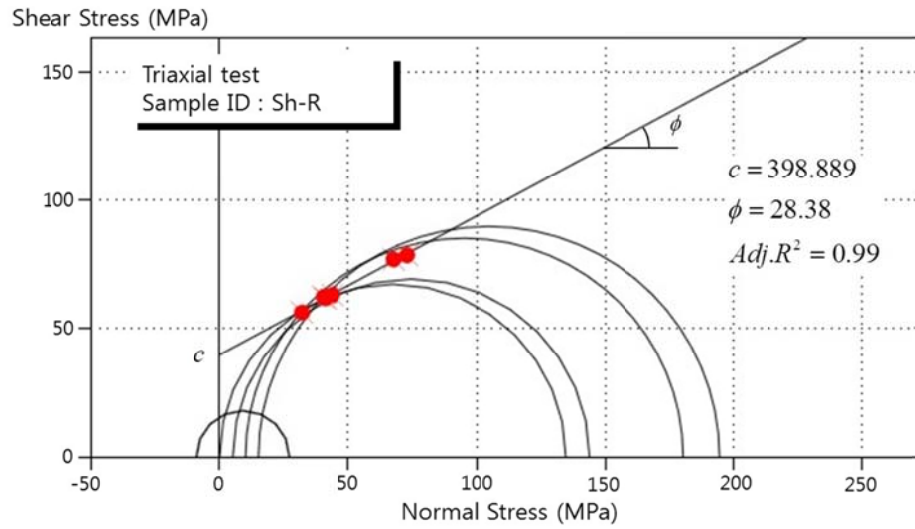


(a) Dry-shale

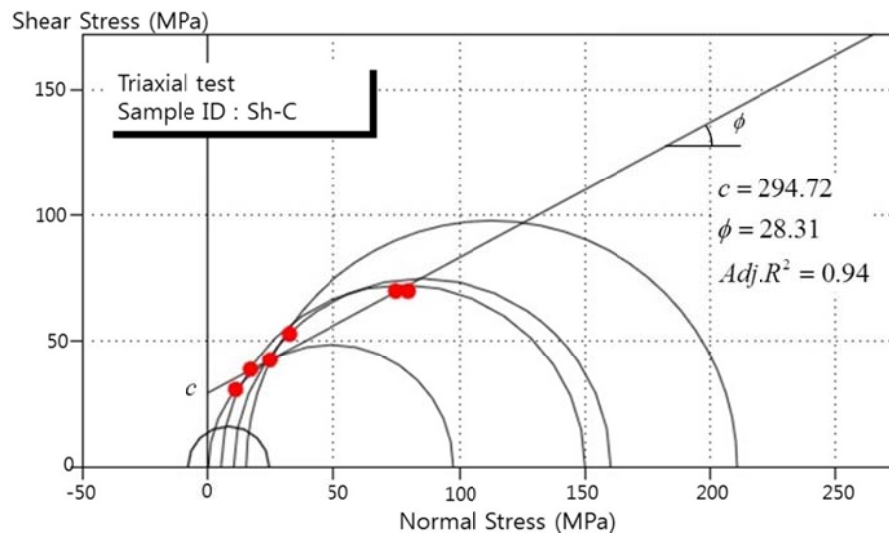


(b) Reacted shale

Figure 5.18 Mohr-Coulomb envelope of dry and reacted shale (Group 1).

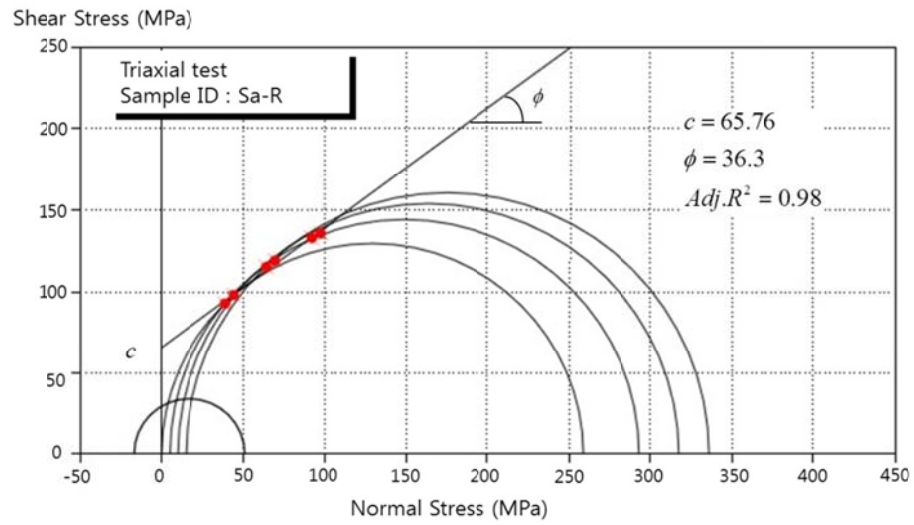


(a) Dry-shale

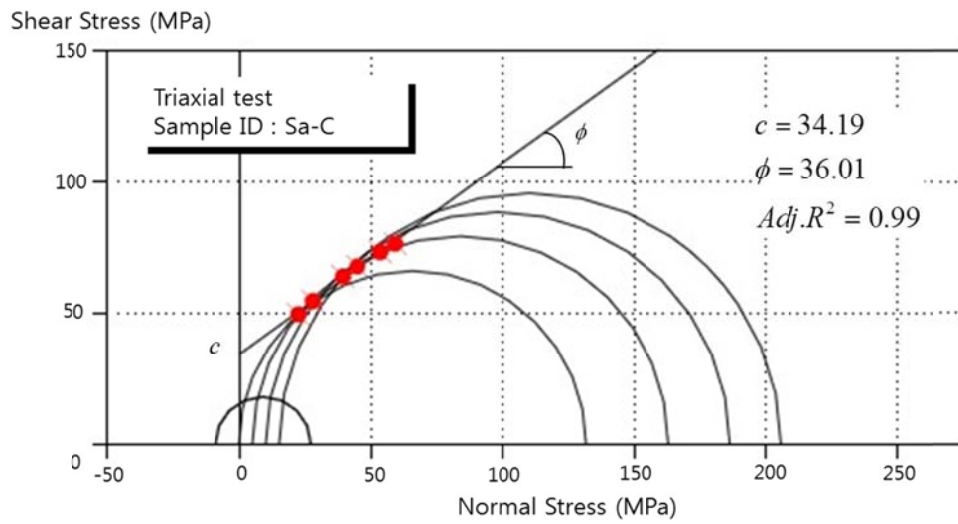


(b) Reacted shale

Figure 5.19 Mohr-Coulomb envelope of dry and reacted shale (Group 2).



(a) Dry-sandstone



(b) Reacted sandstone

Figure 5.20 Mohr-Coulomb envelope of dry and reacted sandstone.

## 5.3 X-선 단층 촬영

### 5.3.1 실험의 기본 원리

X-선 단층촬영이란 어떠한 물체의 내부구조를 가시화하기 위한 기술로서, 물체에 대해 전방위로 쏘아진 X-선이 물체의 밀도변화 등에 따라 각 방향에서 어느 정도 흡수되는지를 기본 데이터로 가진다. 흡수율을 표시해 주기 위해서 HU(Hounsfield Unit)를 기본단위로 하는 CT값(CT number)은 일반적으로 식 (5.5)와 같이 정의된다.

$$CT = 1000 \frac{\mu - \mu_w}{\mu_w} \quad (5.5)$$

여기서  $\mu$  는 X-선이 입사되는 대상물질의 감쇠계수(attenuation coefficient)이며,  $\mu_w$  는 순수한 물의 감쇠계수(attenuation coefficient)이다. 일반적으로 순수한 물은 0 HU, 공기는 -1000 HU의 CT 값을 가지며 이 때 CT 값이 클수록 높은 밀도의 물질을 의미한다.

X-선 단층촬영을 통해 취득된 CT값을 이용하여 하나의 축에 수직하는 두께 정보를 지니는 2차원 영상을 수백에서 수천 장을 취득하고 이를 쌓아 3차원 영상으로 나타낼 수 있다. 이러한 X-선 단층 촬영기법과 컴퓨터 공학을 접목한 기술을 이용해 대상 물체 내부의 3차원 입체구조를 가시화할 수 있으며, 시료를 파괴하지 않고 시료의 내부 정보를 획득할 수 있는 장점이 있다(현창욱과 박형동, 2005). X-선 단층 촬영 중에서 해상도가 높은 것을 X-선 마이크로 단층촬영(X-ray micro-computed tomography) 이라 하며, 이 기법 또한 시료를 파괴하지 않고 동일 시료에 대한 내부 데이터를 지속적으로 취득할 수 있고, 시료 내부 특정 지점의 밀도 정보를 이용해 균열의 분포 및 전파 양상이나 공극 구조 및 공극률의 변화를 파악하는 것이 가능하다.

### 5.3.2 실험 방법

본 연구에서는 시료를 파괴하지 않고 암석의 물성 변화를 보다 정확히 분석·비교 할 수 있는 X-선 단층 촬영의 장점을 활용해 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 시키고자 하는 동일 대상 암석 시료에 대해 반응 전과 반응 후 두번의 측정을 통해 암석 내부 공극 구조 및 공극률의 변화를 분석 하고자 하였다. 시험편은 X-선 단층 촬영 기기에 적합하도록 세일과 사암 시료 모두 지름이 약 38 mm, 길이가 50 mm 미만이 되도록 성형하였다(Figure 5.21). 반응 후의 X-선 단층 촬영 분석 대상 시험편은 물, 염수를 고려하지 않고 초임계 CO<sub>2</sub>만 2주간 반응시킨 세일, 사암 시험편으로 하였다. 위에서 언급한 바와 같이 X-선 단층촬영은 암석 내부의 밀도 및 물성을 파악하기 위한 목적으로서 이는 차후 비파괴 분석 중 탄성과 속도 측정을 통한 염수-초임계CO<sub>2</sub>, 물-초임계CO<sub>2</sub>의 영향을 분석하는데 비교 자료로서 활용될 수 있도록 하였다.X-선 단층촬영을 위한 연구기기는 SkyScan社에서 제작한 SkyScan 1173 high-energy micro-CT이며 기기의 재원은 Table 5.10과 같다. 본 연구에서는 한 픽셀 당 30  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지도록 X-선 단층촬영을 실시하였다. 그리고 취득된 CT 값을 통해 얻는 2차원 영상을 SkyScan社의 CTan 및 CTvox 프로그램을 이용하여 각각 공극률 분석과 시료의 3차원 영상 가시화를 수행하였다.

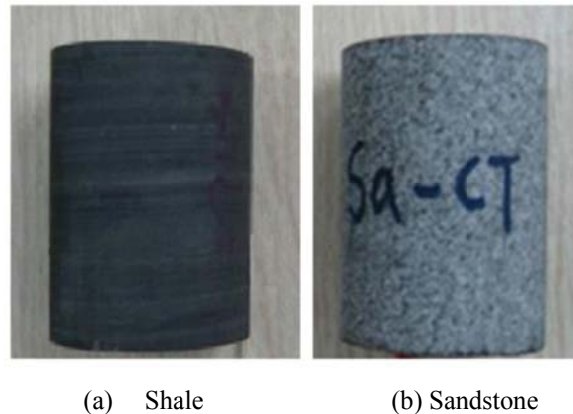


Figure 5.21 The specimens for X-ray computed tomography

Table 5.13 The specifications of SkyScan 1173 high-energy micro-CT

Specification	Data
Maximum scanning space	80mm in diameter, 60mm in length
X-ray source	40-130kV, 8W, <5 $\mu\text{m}$ spot size
Detector sensor	Distortion free 2240 $\times$ 2240 pixel
Rotation accuracy	< 0.1 degree (endless rotation)
Minimum pixel size	4 – 7 $\mu\text{m}$
Maximum pixel size	50 $\mu\text{m}$

우선 암석 시료의 공극률을 분석하기 위해서 영상들로부터 측정된 CT값을 추출하였고, CTan 프로그램을 이용해서 측정된 CT값을 0에서 255의 값을 가지는 Grayscale index로 변환하였다. 통상적으로 Grayscale Index를 이용한 암석 내 공극의 분류는 어떠한 기준값(threshold)을 설정함으로써 그 이하의 수치를 가지는 픽셀은 공극으로 분류하는 기술을 적용한다. 이러한 기준값을 설정할 때는 전문가가 시각적으로 결정하거나 이미지 프로세싱 기법을 이용해 접근하기도 한다. 하지만 기준값을 설정하는 명확한 기준이 없기 때문에 실험을 통한 결과와 비교하는 방법 등으로 연구가 계속 진행되고 있다. 본 연구에서는 정확한 공극률의 측정보다는 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 전 후 암석 시료의 공극률 변화를 비교하는 상대적인 공극률 수치가 중요하기 때문에 동일한 기준값에 대한 공극률을 비교하는 것을 목표로 하였다.

### 5.3.3 실험 결과

X-선 단층촬영을 수행한 결과 셰일과 사암 시료로부터 2차원 단면 영상을 취득할 수 있었다. Figure 5.22는 초임계 CO<sub>2</sub> 반응 전 암석시료의 단면 영상과 이러한 영상을 쌓아 올려 3차원 영상으로 가시화한 모습이다. 하얀색 점으로 나타나는 부분들이 CT값이 큰 부분으로서 암석의 밀도가 높은 부분에 해당한다. 두 영상을 비교해 보면 셰일시료가 사암시료에 비해서 균질할 것이라고 추측되었다.

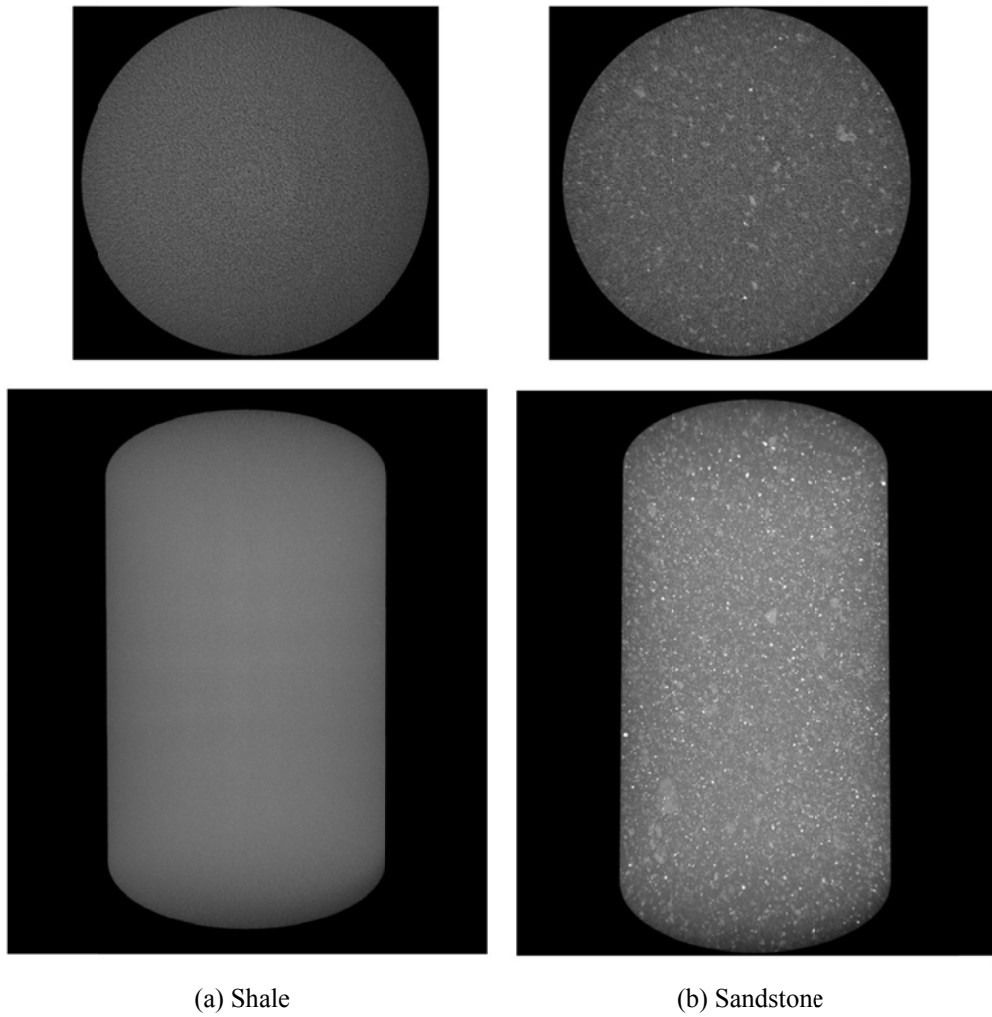


Figure 5.22 2D cross-section and 3D images of X-ray computed tomography

수천 장의 영상으로부터 각 픽셀의 CT값을 추출하여 Figure 5.23과 같은 분포도 그래프를 작성 하였다. 그래프로부터 셰일과 사암의 CT값 평균은 각각 29.05와 3.24로 셰일의 밀도가 대체적으로 사암의 밀도보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 위의 CT 값을 통해 Grayscale index를 추출하고 Grayscale index의 기준값 설정에 따른 공극의 분포와 공극률을 계산하기 위해서 Figure 5.24와 같은 누적 분포도 그래프를 작성하였다.

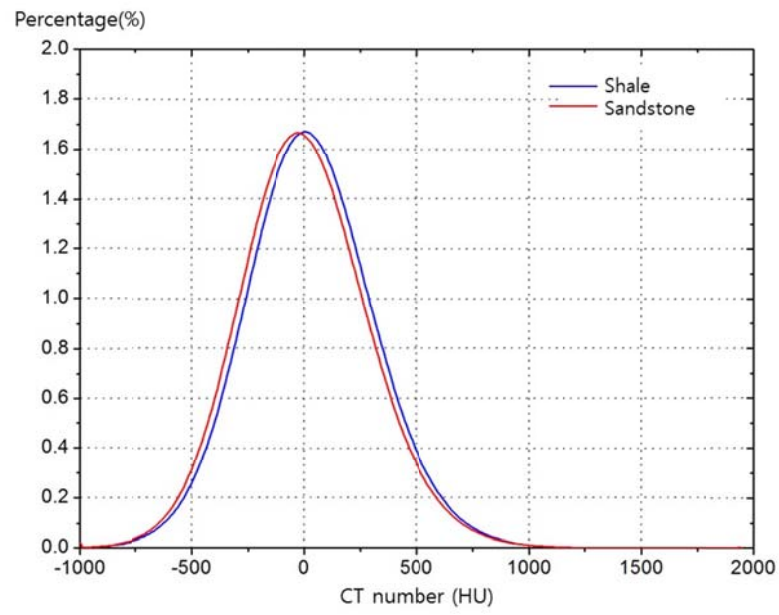


Figure 5.23 The CT number frequency distribution of the shale and sandstone

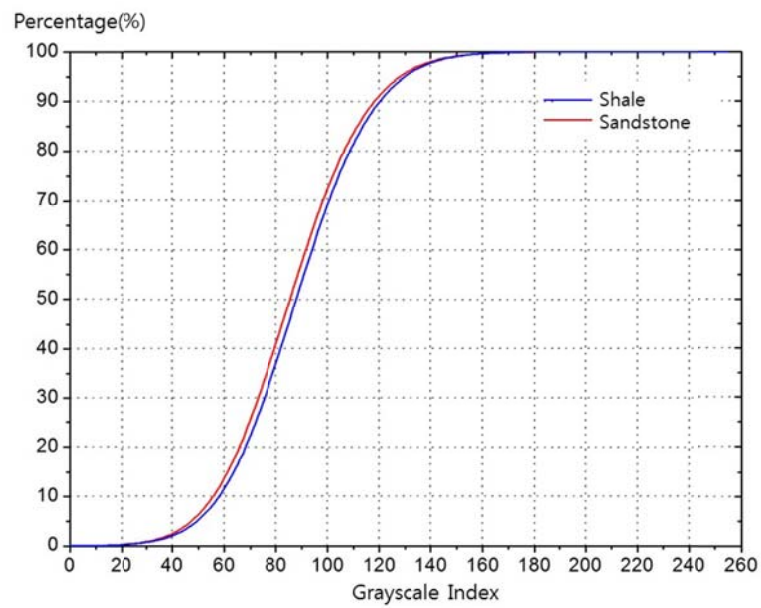


Figure 5.24 The Grayscale index cumulative frequency distribution of the shale and sandstone (0-255 section)



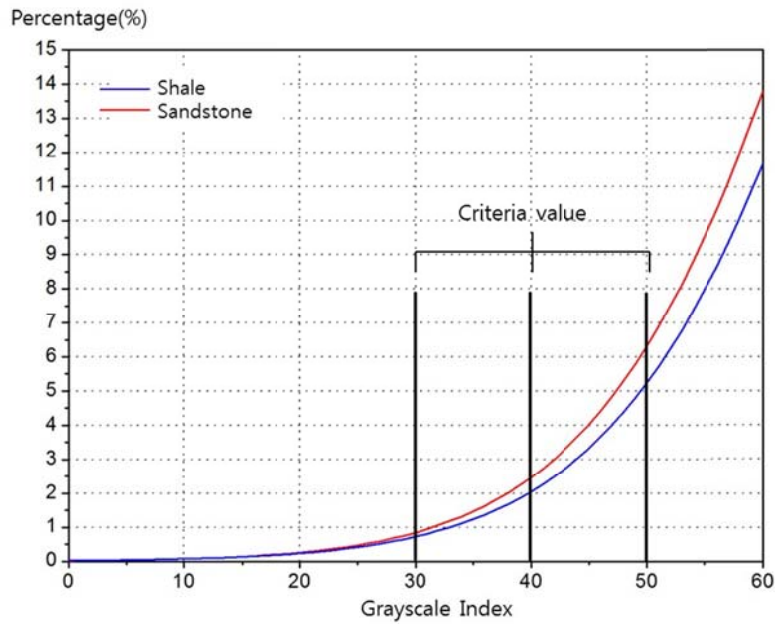
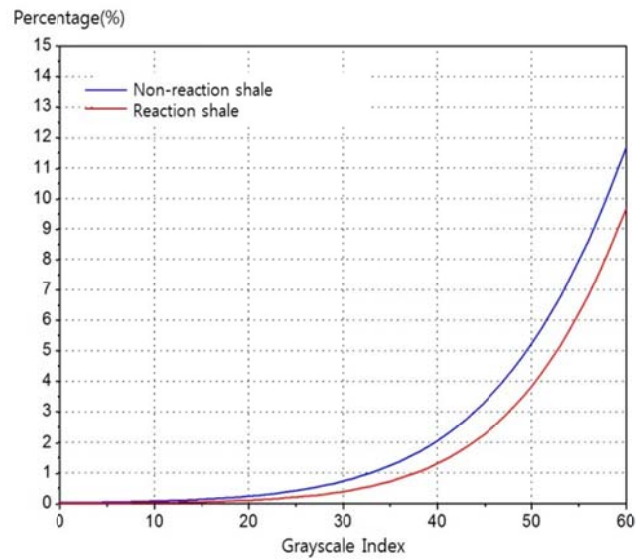


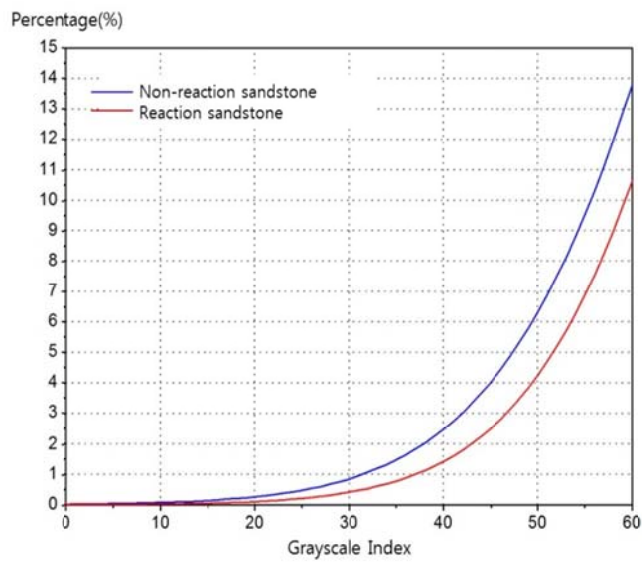
Figure 5.25 The Grayscale index cumulative frequency distribution of the shale and sandstone (0-60 section)

누적 분포도에서 Grayscale index의 수치가 낮을수록(Figure 5.22에서 어두운 부분일수록)공극일 가능성이 높기 때문에 Grayscale index 누적 분포도의 초기 부분을 확대한 후 Figure 5.25와 같이 기준값을 30, 40, 50으로 지정하여 분석을 수행할 경우 암석시료의 공극률은 기준 값에서의 누적 분포도 값으로 계산될 수 있다. 본 연구에서는 위와 같은 방법을 적용하여 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 하기 전과 반응 후의 셰일과 사암시료에 대해 기준값을 지정하여 반응 후 시료의 공극률의 변화를 관찰 및 분석하였다.

다음의 Figure 5.26의 (a), (b)는 각각 셰일과 사암의 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 전후의 Grayscale Index 누적 분포도이며 0-60구간의 부분을 확대한 모습이다. 두 시료 모두 누적 분포도에서 Grayscale Index 기준값을 30, 40, 50으로 지정하였을 때 누적 분포도의 값이 작아지는 것으로 보아 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 후 두 시료모두 공극률이 감소 한다는 것을 확인할 수 있었다.



(a) Shale



(b) Sandstone

Figure 5.26 The change of the Grayscale index cumulative frequency distribution of the non-reaction and reaction specimen

그리고 Table 5.11은 정확한 비교를 위해 Grayscale Index의 기준값을 30에서 60까지 5간격으로 설정하여 반응 전 후 시료의 공극률을 누적분포도의 값을 통해 나타낸 결과 이다. 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응한 셰일과 사암시료의

Table 5.14 Classification of porosity according to the criteria value of the grayscale index

Criteria value (Grayscale index)	Porosity (%)			
	Shale (Dry-rock)	Shale (Reacted)	Sandstone (Dry-rock)	Sandstone (Reacted)
30	0.724	0.386	0.845	0.407
35	1.234	0.72	1.467	0.772
40	2.056	1.302	2.473	1.418
45	3.333	2.28	4.026	2.506
50	5.241	3.847	6.315	4.246
55	7.969	6.236	9.523	6.876
60	11.683	9.681	13.794	10.626

공극률은 설정된 기준값에 따라 작게는 약 15%에서 크게는 50%정도 감소하는 것으로 관찰 되었다.

기준값을 30, 40, 50으로 지정하여 시료의 동일위치의 2차원 단면영상을 분석할 경우, 공극으로 분류된 것은 Table 5.15에서 하얀색 점으로 보이는 곳에 해당한다. 기준값을 높게 설정할수록 공극이라고 판단되는 지점이 많아지는 것을 확인할 수 있고 세일과 사암시료 모두 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 후에 공극이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

Table 5.15 2D cross-section image for pore space in specimen

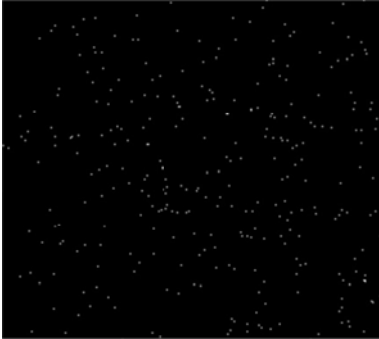
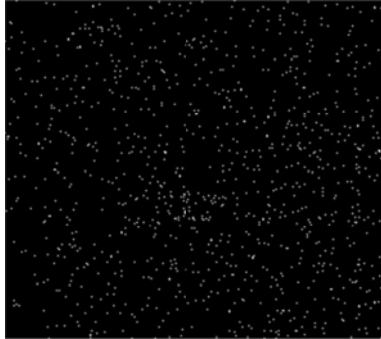
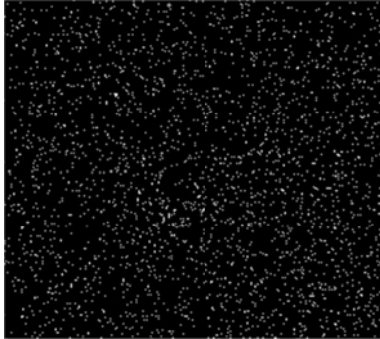
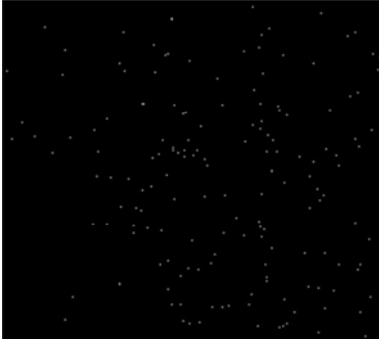
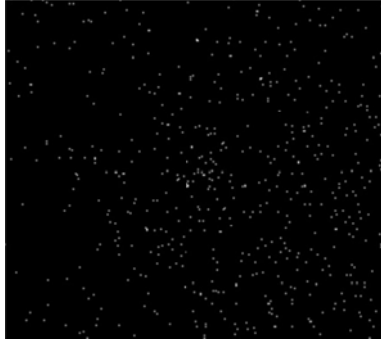


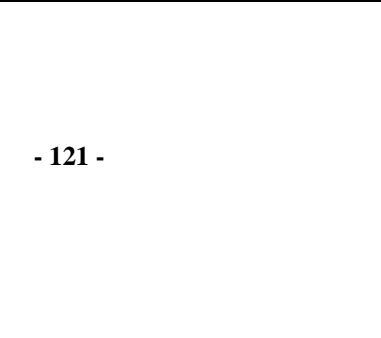

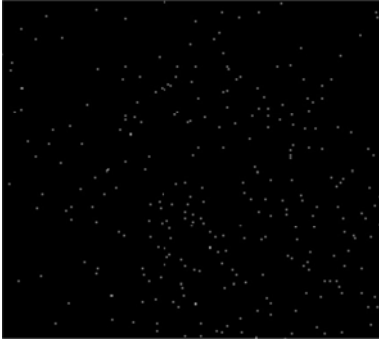

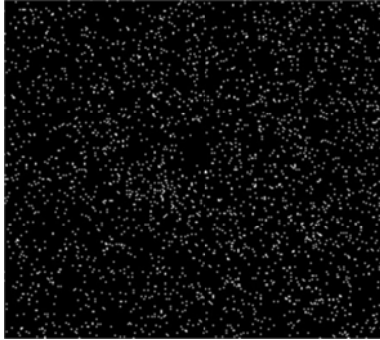


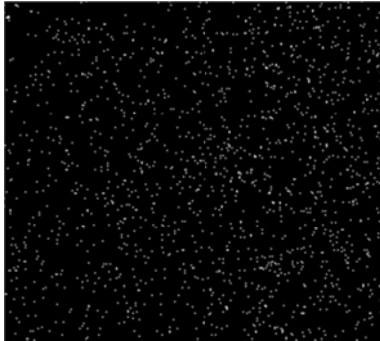
Rock type	Criteria value		
	Grayscale Index = 30	Grayscale Index = 40	Grayscale Index = 50
Dry-rock			
Shale			
Reacted			

Table 5.15 2D cross-section image for pore space in specimen (continued)

Rock type	Criteria value		
	Grayscale Index = 30	Grayscale Index = 40	Grayscale Index = 50
Sand stone	Dry-rock 		
	Reacted 		

## 5.4 탄성과 속도 측정

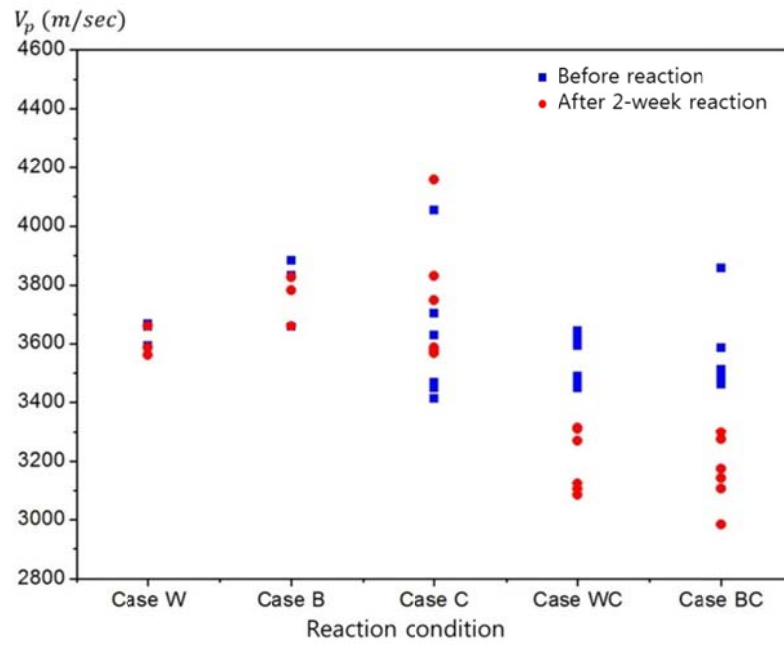
탄성과 속도(elastic wave velocity) 측정 시험은 암석의 물리적 특성을 확인할 수 있는 대표적인 비파괴 시험으로, 탄성파가 통과하는 데 소요되는 시간을 측정하여 탄성파인 P파와 S파의 전파 속도나 동탄성계수를 구하는 시험법으로 측정이 간편하고 시험 시 소요시간이 적어 널리 이용되는 방법 중 하나이다. 본 연구에서 셰일은 Case W, B의 경우 각각 3개, Case C, WC, BC의 시험편들은 각각 6개씩 그리고 사암은 Case W, C는 각각 2개, Case C는 4개, Case WC, BC는 각각 5개씩 반응 전과 반응 후의 시험편들에 대해 탄성과 속도를 측정하였다. 반응 후의 시험편들은 고온고압 반응기에서 꺼낸 후  $105 \pm 2$  °C의 건조기 속에서 24시간 정도 건조시킨 후 측정하였으며 탄성과 속도 측정 시 3회 이상 측정하여 평균값을 사용하였다.

탄성파의 전파속도의 변화에 대해서는 공극을 채우는 유체의 탄성적 성질과 공극률, 공극의 형태 등에 크게 좌우된다고 알려져 있다(이부경, 1999). 5.3절에 나타낸 바와 같이 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응한 셰일 및 사암의 공극률 감소가 관찰되었기 때문에 Case C의 시험편들은 탄성과 속도의 증가가 예상되었으며, 이를 기준으로 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수와 반응한 시험편들의 탄성과 속도 변화에 대해 분석하고자 하였다.

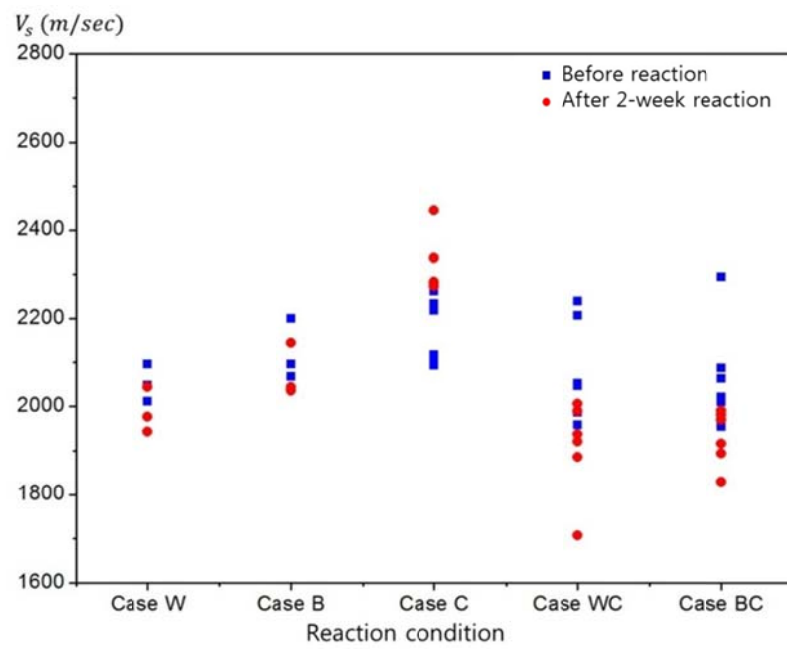
Figure 5.27 과 5.28은 각각 셰일과 사암의 P파 및 S파 속도 변화를 반응 전과 반응 후에 대해 비교한 그래프이다. X-선 단층 촬영 결과 공극률 감소 경향을 나타내었던 초임계 CO<sub>2</sub>만 반응 시켰던(Case C) 셰일 및 사암 시험편들은 모두 탄성과 속도가 증가한 것으로 나타났다. 셰일의 경우 반응 전 시험편에 비해 P파 속도는 3%, S파 속도는 6%정도 증가하였으며, 사암의 P파 속도는 2%, S파 속도는 15%정도 증가였다. 이러한 공극의 감소와 탄성파속도 증가 현상은 암석의 공극 내 CO<sub>2</sub>가 수착(sorption)하여 발생한 것으로 예상되었다(Karacan, 2007). 수착 현상은 CO<sub>2</sub>기체가 암석 내부의 표면에 흡착되어 고용체(solid solution) 또는 화합물을 만드는 현상을 동시에 수반하는 경우를 말하는 것으로 CO<sub>2</sub>주입에 의한 석탄광산의 메탄

회수 증진 방법(ECBM, Enhanced Coal Bed Methan)과 관련하여 CO<sub>2</sub>의 수착 현상에 관한 연구가 많이 수행되었다. 기존의 연구들에 의하면 CO<sub>2</sub>의 수착현상은 X-선 단층 촬영 결과를 통하여 암석의 밀도 증가와 공극의 감소 분석을 통해 관찰 가능하다고 하였다.

그리고 셰일 및 사암 모두 물 또는 염수에만 반응하였을 경우 탄성과 속도의 감소는 미비 하였으며, CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수에 반응한 셰일 및 사암의 P와 속도는 반응하지 않은 시험편에 대해 각각 10% 와 2%정도 감소하는 것으로 나타났다. 그 감소 정도로 보아 셰일이 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수 용액에 더 많은 영향을 받는 것으로 조사되었다. 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 유체에 의한 셰일 및 사암의 광물 성분 변화에 관한 연구 사례(Carroll et al., 2011; Rimele et al., 2010; Richa et al., 2012)에 의하면 셰일 및 사암의 경우 물 또는 염수와 반응했을 때 두 암종 모두 Ca, Mg 이온의 용해가 시간에 비례해 천천히 진행되지만 물 또는 염수에 CO<sub>2</sub>가 용해되었을 때 물과 염수의 pH 감소로 인해 셰일은 Al, Fe 와 Si가, 사암은 Si의 용해가 급속도로 이루어진다고 하였다. 따라서 4절에서 언급한 본 연구의 대상 암석인 셰일 및 사암의 광물 분석 성분 표를 통해 셰일의 경우 백운모( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ )용해와 사암 내 석영( $SiO_2$ )의 용해로 인해 시험편 내 공극이 증가하여 탄성과 속도가 감소한 것으로 판단되었다.



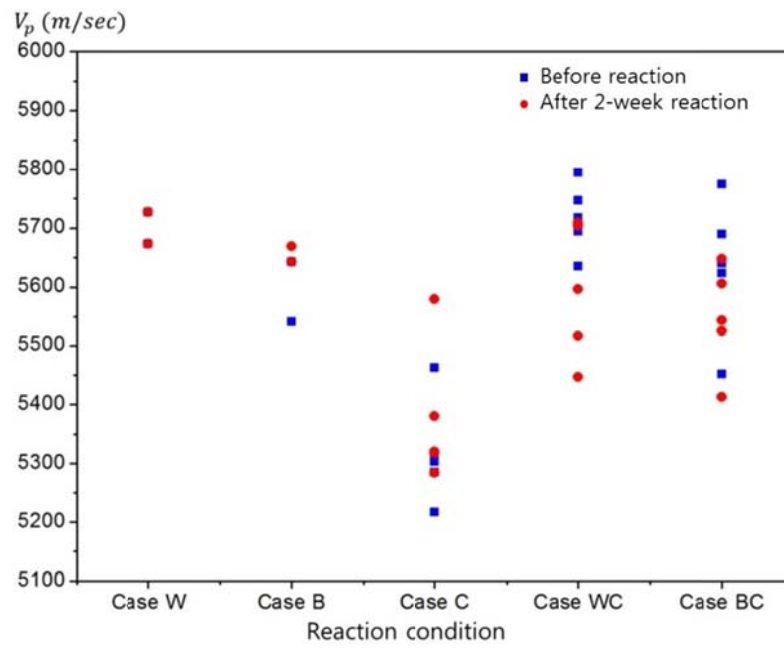
(a) P-wave velocity



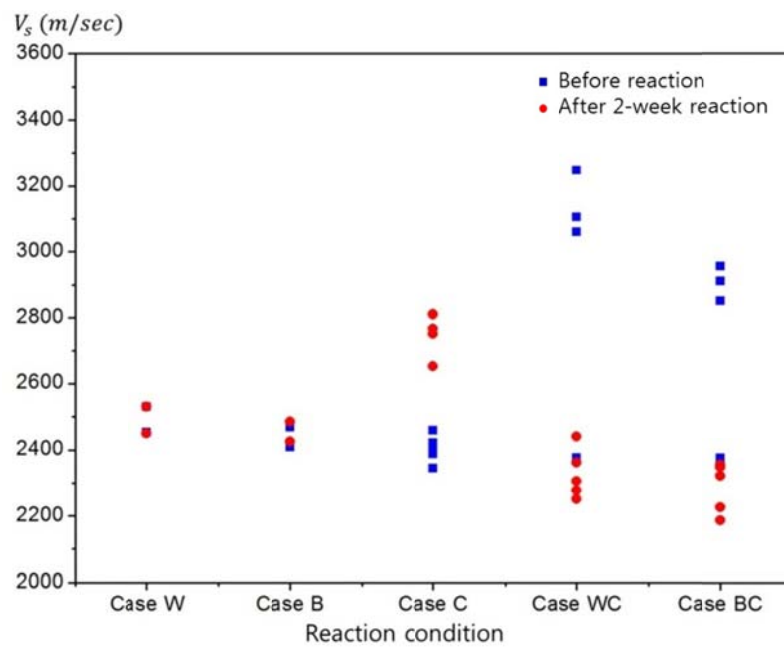
(b) S-wave velocity

Figure 5.27 Elastic wave velocity of shale according to the reaction condition





(a) P-wave velocity



(b) S-wave velocity

Figure 5.28 Elastic wave velocity of sandstone according to the reaction condition

Table 5.16 Elastic wave velocity changes of shale

Reaction	Before the reaction		After the reaction	
Condition	$V_p (km / s)$	$V_s (km / s)$	$V_p (km / s)$	$V_s (km / s)$
Case W	3.64	2.05	3.60	1.99
Case B	3.82	2.10	3.78	2.06
Case C	3.62	2.17	3.74	2.32
Case WC	3.49	2.07	3.12	1.93
Case BC	3.61	2.08	3.24	1.90

Table 5.17 Elastic wave velocity changes of sandstone

Reaction	Before the reaction		After the reaction	
Condition	$V_p (km / s)$	$V_s (km / s)$	$V_p (km / s)$	$V_s (km / s)$
Case W	5.66	2.49	5.70	2.51
Case B	5.59	2.44	5.65	2.46
Case C	5.32	2.40	5.38	2.76
Case WC	5.72	2.83	5.59	2.33
Case BC	5.64	2.69	5.55	2.29

## 5.5 요약 및 고찰

### 5.5.1 파괴 실험

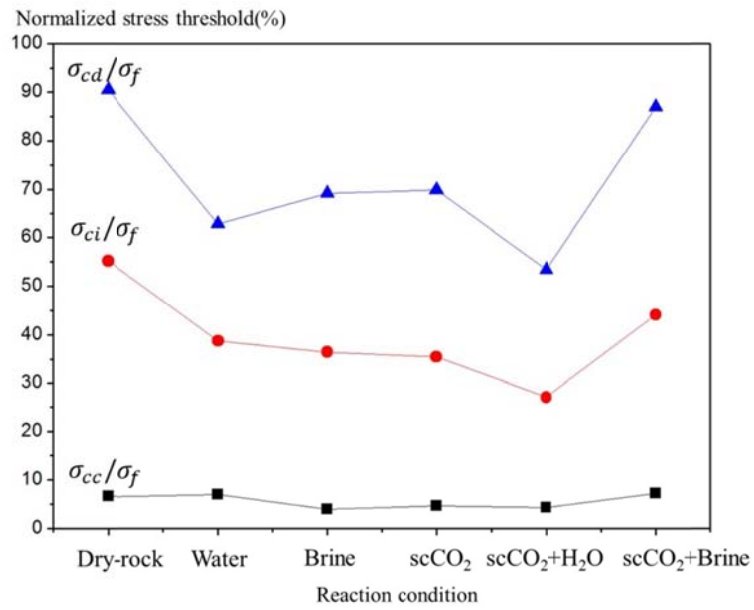
#### (1) 변형 파괴 거동 변화

미세균열의 생성 및 변형 거동을 응력-체적변형률 곡선을 이용하여 각 시험편들의 균열단힘, 균열생성, 균열손상응력 수준을 최대응력에 대한 백분율로 나타내어 각 반응 조건에 따른 거동양상을 살펴보았다. 그리고 동일한 방법으로 균열전파 단계에 따른 축방향 변형률과 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화하여 비교 분석하였다.

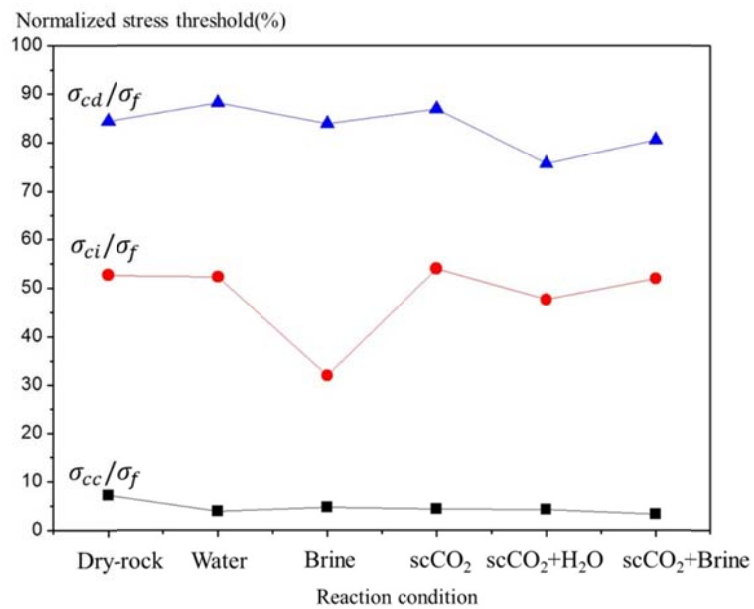
Figure 5.29는 반응 조건에 따른 셰일과 사암의 균열단힘, 균열개시 및 균열손상응력 수준을 비교하여 나타낸 것이다. 셰일은 각 구간에서의 응력수준의 증가 및 감소는 반응 환경에 따라 각기 다르지만 공통적으로 물, 염수 그리고 초임계 CO<sub>2</sub>만 반응시킨 시험편들의 안정한 균열성장 및 불안정한 균열 성장이 발생하는 응력 수준이 비슷한 것으로 나타났다. 그러나 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들의 각 구간에서의 응력수준 감소는 가장 눈에 띄었으며 특히 균열손상응력( $\sigma_{cd}$ ) 수준이 최대 하중의 60%이하 정도로 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 셰일 시험편의 경우 최대하중의 60%이상의 응력만이 가해져도 불안정한 균열의 지속적인 성장으로 인해 일정시간 내 파괴가 발생할 가능성이 있다고 판단되었다(장수호 등, 2005; 장보안 등, 2010). 그리고 각각의 환경에 반응시킨 셰일 시험편들에서 나타나는 균열단힘, 균열개시 및 균열손상응력 수준들의 표준 편차가 반응 시키지 않은 시료에 비해 커지는 경향을 보였다. 특히 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수에 반응한 시험편들(Case BC)의 각 구간에서 나타나는 응력수준들은 반응 시키지 않는 시험편과 유사하지만 그 표준편차가 균열개시응력 및 균열손상응력 수준에서 약 6배의 차이를 보였다. 이러한 차이는 각각의 환경에 반응 후 나타나는 셰일 물성변화가 일정하지 않으며, 그 변동성이 크다고 분석되었다(Table 5.2).

사암의 경우 반응 후 시험편들의 초기 균열단힘응력 수준이 반응시키지 않은 시험편과 비교했을 때 약 3%정도 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 이후의 균열개시응력과 균열손상응력 수준은 반응 조건에 따라 약간의 차이는 보이지만 어떠한 경향성을 보이지는 않았다.

이와 같이 CO<sub>2</sub>지중저장과 관련한 반응 후 암석 내 미세균열거동과 관련된 연구로는 Viète et al. (2006)은 석탄의 공극 또는 미세 균열 내 CO<sub>2</sub> 등이 흡착(absorption)하여 암석 내부의 흡착 물질 변화 및 생성이 미세 균열의 표면에너지 감소시켜 균열 성장을 위한 인장 강도 감소를 유발 하는 메커니즘을 보고하기도 하였다. 하지만 이 연구에서 사용한 석탄과 암



(a) Shale



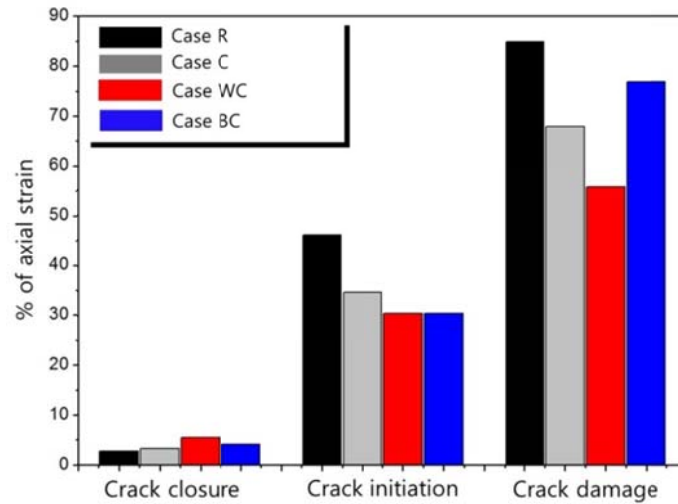
(b) Sandstone

Figure 5.29 Stress level changes on stress-volumetric strain curve for shale & sandstone

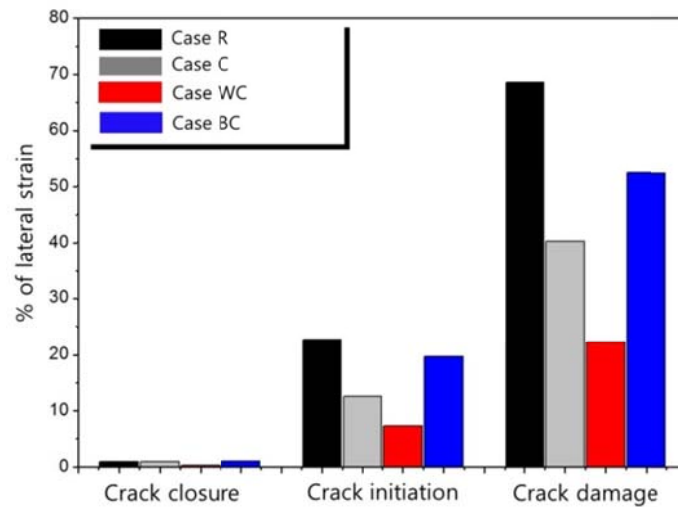
석의 화학적 반응에 의한 거동의 차이는 매우 큰 것으로 추후 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 셰일 및 사암의 미세균열전파 및 파괴거동에 관한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다. 그리고 Richa Shukla et al. (2012)은 염분 농도가 각기 다른 용액에 반응 시켰던 사암 시험편을 이용하여 단축압축실험과 동시에 AE(Acoustic Emission)실험을 병행하여 균열단합 및 안정·불안정 균열 성장 구간의 분류를 통해 파괴과정 변화를 규명하고자 하였다. 결과에 의하면 염분 농도의 변화에 따른 각 구간에서의 일정한 변화 양상은 나타나지 않고 반응 전 사암의 강도 수준, 공극의 형태 그리고 구성 광물 등에 따라 그 응력 수준이 매우 다르다고 보고하고 있다. 또한 반응 전 사암의 공극률에 따라 염분의 농도가 증가할 때 압축 강도가 증가하거나 취성적인 성질을 나타내기도 하는데 이는 공극 내에 NaCl 결정체의 형성과 염수의 강한 이온강도(ionic strength) 그리고 염수와 암석 간의 화학적 반응에 의한 광물학적 변화에 의한 것이라고 하였다. 따라서 본 연구에서 조사한 사암의 단축압축강도가 약 250 MPa 정도로 일반적인 사암에 비해 경암인 것을 고려했을 때 각 반응조건에 의한 응력 수준의 변화가 작은 것으로 판단되었다.

그리고 본 연구에서는 균열전파 단계별 축방향 및 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화시켜 변형거동 특성을 분석하였다. 셰일과 사암 모두 물과 염수에만 반응 시킨 시험편들의 균열전파 단계별 축방향 및 횡방향 변형 비율은 반응시키지 않은 시험편들과 유사하였다. 따라서 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경(Case C, Case WC, Case BC)에 반응한 셰일과 사암의 응력수준에 따른 축, 횡방향 변형률 비율을 반응시키지 않은 시험편들의 변형률 비율과 비교하여 Figure 5.30 과 Figure 5.31에 나타내었다. 셰일의 경우 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경에 반응한 시험편들은 축방향 및 횡방향 모두 균열손상 응력 수준 이전까지의 변형이 상대적으로 미비한 것으로 분석되었다. 이 때 축방향 보다 횡방향 변형비율의 차이가 더 크게 나타났으며 이는 균열손상 응력 수준 이 후에 발생한 불안정한 균열들의 전파로 인해 대부분의 횡방향 변형이 발생하였음을 알 수 있다. 그리고 그 정도로 보아 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 셰일 시험편의 감소가 가장 컸으며 반응시키지 않은 시험편에

비해 상대적으로 연성특성이 강화되어 급격한 취성 파괴가 발생하지 않은 것으로 판단 되었다. 사암의 경우 세일과 비교하였을 때 각 반응 조건 별 변형 비율의 변화가 크지 않았으며, 초임계 CO<sub>2</sub>만 반응 시킨 사암 시험편의 경우 세일과 다르게 변형 비율 변화가 거의 나타나지 않았다. 그러나 세일과 공통적으로 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들에서 변형 비율 감소가 가장 눈에 띄었다.

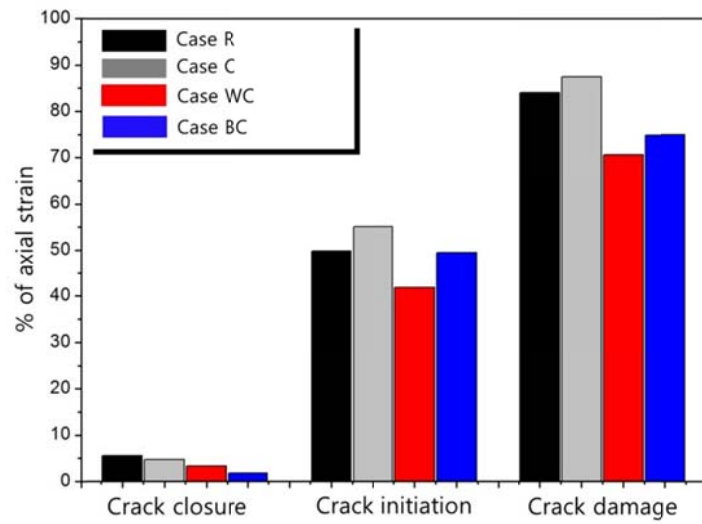


(a) Axial strain

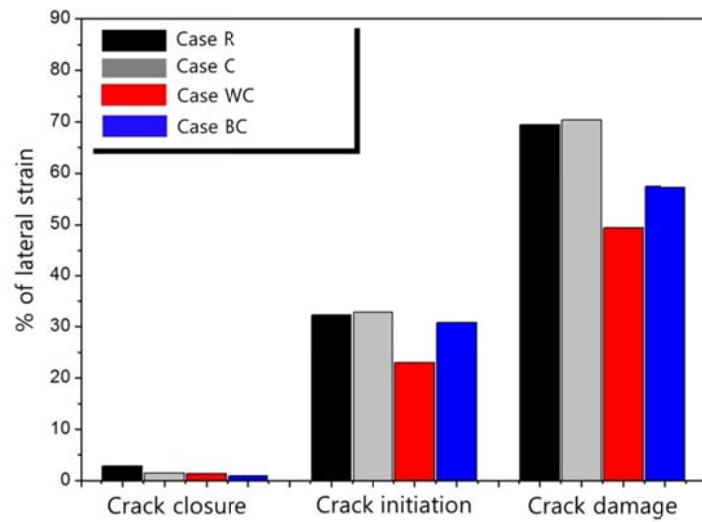


(b) Lateral strain

Figure 5.30 Percentage of total strains associated with each stage of crack development of shale



(a) Axial strain



(b) Lateral strain

Figure 5.31 Percentage of total strains associated with each stage of crack development of sandstone

## (2) 탄성계수 및 포아송비 변화

체적 변형률 곡선을 통해 각 구간의 경계를 분석하고 이 구간을 응력-변형

를 곡선에도 적용하여 선형 탄성거동을 하는 구간에 대해 접선탄성계수 및 포아송비를 분석하였다. Figure 5.32 와 Figure 5.33은 셰일과 사암의 각 반응 조건에 따른 탄성계수 및 포아송비 변화를 나타낸 것 이다.

셰일의 탄성계수는 2주간 반응한 시험편들에서 모두 감소하는 경향을 보이는 반면, 사암은 초임계 CO<sub>2</sub> 또는 염수에 반응한 시험편들의 경우에는 감소 하였지만, 물 또는 염수에 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 환경에 반응한 시험편들은 다시 증가하는 경향을 보였다. 반면, 포아송비는 셰일과 사암 모두 초임계 CO<sub>2</sub>만 존재하는 환경에 반응한 시험편들에서 감소 현상을 나타냈지만 이외의 환경에서는 경향성을 찾기 힘들었다. 하지만 공통적으로 셰일 과 사 암 모두 반응 후 나타난 시험편들의 탄성계수 및 포아송비의 표준편차가 커지는 것을 확인할 수 있었다(Figure 5.32, 5.33의 선 표시). 이러한 결과는 기존의 연구 결과(Rimmele et al., 2010)와 유사한 것으로서 Rimmele et al., (2010)은 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 사암의 공극률 및 투과율이 변하지만 탄성계 수 및 포아송비 변화는 눈에 띄지 않았으며, 다만 각각의 시험편들에서 나타나는 강도, 포아송비, 탄성계수의 변동치가 크게 나타난다고 보고한 바 있다.

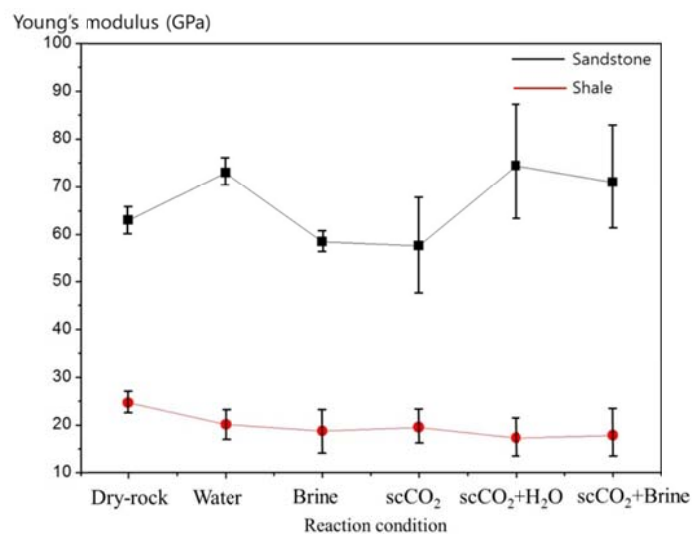


Figure 5.32 Tangential Young's modulus changes on elastic region for shale and sandstone (Each bar means range of results)



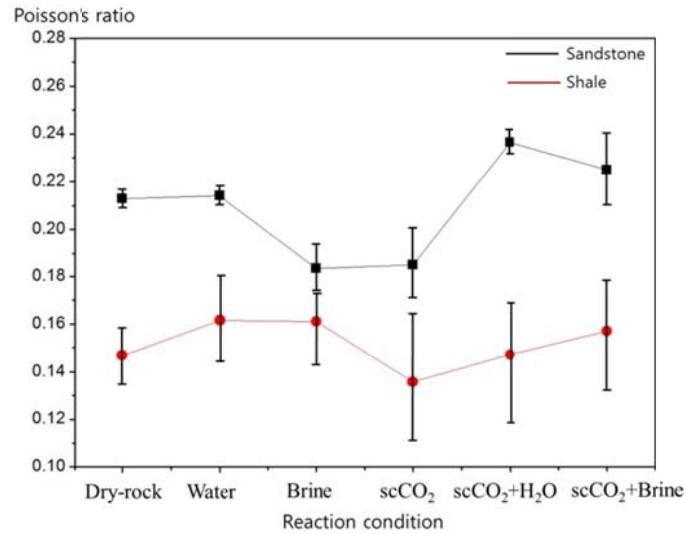


Figure 5.33 Poisson's ratio changes for shale & sandstone according to the reaction condition  
(Each bar means range of results)

### (3) 점착 강도의 변화

삼축압축실험을 통하여 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 한 셰일 및 사암의 내부 마찰각 및 점착강도의 변화를 분석 하고자 하였다. Mohr 원을 이용한 파괴 포락선을 도출할 때 객관화된 접근을 위하여 폐쇄형 해 공식을 적용하였다. 폐쇄형 해를 통해 접점들을 찾고 접점들에 대한 선형 회귀식을 도출할 때 가장 상관계수가 높게 나타나는 쌍곡선 형 포락선을 가정하였다.

파괴 포락선 도출 결과, 셰일 및 사암 모두 반응 후 내부 마찰각의 변화는 미비 하였으며, 점착강도는 크게 감소하는 경향을 나타냈다. 반응 전 시험편들에 비해 사암 및 셰일의 점착강도는 각각 약 50%와 25%정도 감소하는 것으로 분석되었다. 그러나 삼축압축실험을 통한 셰일 및 사암의 점착강도 저하와 관련된 연구는 아직 미흡하고 그 메커니즘이 명확하지 않은 것으로 분석되었다. 따라서 추후 추가적인 삼축압축실험이 필요할 것으로 판단되며, 초임계 CO<sub>2</sub> 이외에도 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염

수에 의한 영향 또한 검토되어야 할 것으로 보인다.

위의 파괴 실험 결과 초임계 CO<sub>2</sub> 및 반응 조건에 따라 나타내는 세일 및 사암의 변형 거동 변화 양상은 매우 다르다는 것을 알 수 있었다. 또한 같은 암종임에도 불구하고 반응 후 나타내는 물성 변화가 일정하지 않았다. 이러한 결과는 기존 세일 및 사암 내 포함된 광물 구성 성분 및 조직 구조가 각기 다르고 온도, 압력 등 반응 조건에 따른 암석의 화학적 작용에 의한 광물 용해 및 재결정 또한 많은 변수의 영향에 따른 것으로 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 덮개암 및 저류층 암석의 변형 및 균열 성장 과정을 명확히 규명하기에는 매우 어려울 것으로 판단된다(Shao et al., 2011; Shukla et al., 2010). 하지만 CO<sub>2</sub> 주입에 의한 저류층 내 압력 증가와 주입 후 나타나는 초임계 CO<sub>2</sub>의 상변화에 의한 부피 팽창은 덮개암 및 저장층에 압력을 가하여 미세 균열의 성장을 야기시켜 거시적인 균열성장으로 이어질 가능성이 있고, 이와 동시에 주입된 초임계 CO<sub>2</sub>와 암석의 화학적 반응에 의한 물리적, 역학적 성질 변화는 저류층 암반의 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 변수 조건을 최소화하여 암석의 물성변화에 관한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

### 5.5.2 비파괴 실험

X-선 단층 촬영 및 탄성과 속도 측정 실험을 하여 반응 전과 반응 후의 시험편에 대해 공극률 및 암석 내부 구조 변화를 추정하고자 하였다. X-선 단층 촬영은 분석용 시험편을 별도로 준비하여 초임계 CO<sub>2</sub>만 존재하는 환경(Case C)에 반응시킨 후 반응 전의 단층 촬영 결과와 비교하여 정확한 공극률 변화 분석을 실시하였다. 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 후 세일 및 사암의 공극률은 적용되는 기준값(Grayscale index)에 따라 15~50%정도 감소하는 것으로 분석되었다. 그리고 Case C의 시험편들의 탄성과 속도 측정 결과 반응 전 속도에 비해 증가하는 것으로 나타났기 때문에 두 실험의 결과가 잘 부합하는 것으로 판단하였다. 따라서 X-선 단층 촬영 실험을 제외하고

이 외의 4가지 환경(Case W, Case B, Case WC, Case BC)에 반응시킨 시험편들의 공극률 증가 및 감소 현상을 탄성과 속도 측정을 통해 추정하고자 하였다. 세일과 사암 시험편들은 초임계  $\text{CO}_2$ 가 용해된 물 또는 염수와 반응 후 P파와 S파 속도 모두 감소하는 것을 알 수 있었으며, 이는 광물의 용해에 의해 공극률이 증가하였기 때문으로 판단하였다. 그리고 물 또는 염수에만 반응시킨 시험편들의 탄성과 속도 감소 정도가 미미한 것으로 미루어 보아 초임계  $\text{CO}_2$ 가 암석 내 공극률 변화에 미치는 영향은 클 것으로 검토되었다. 따라서 초임계  $\text{CO}_2$ 가 용해된 물 또는 염수에 반응한 시험편들 또한 X-선 단층 촬영 분석을 실시하여 내부 공극 구조의 변화 및 공극률 감소 정도를 명확히 파악해야 할 것으로 판단 되었다.

## 6. 결론

본 연구는 초임계  $\text{CO}_2$ 에 의한 암석의 역학적 성질 변화를 비교, 분석하고자 먼저 실험실 규모의  $\text{CO}_2$  주입환경 모사를 위한 방법을 고안하였다. 초임계  $\text{CO}_2$  주입환경을 구현한 후 반응기 챔버 내에 암석 시료를 넣고 2주간 초임계  $\text{CO}_2$ 에 노출시켜서 암석 표면의 화학적 변화를 유도하였다. 그리고 각기 다른 초임계  $\text{CO}_2$  주입 환경 하에서 2주간 반응시킨 시료를 챔버에서 꺼내 반응 전과 반응 후의 시료에 대해 파괴 강도 및 공극률 등 물성 변화를 관찰하고자 파괴 및 비파괴 실험을 실시하였다. 파괴 실험은 삼축압축실험과 단축압축실험을 하였으며 비파괴 실험은 탄성과 속도 측정 및 X-선 단층촬영 분석을 하였다.

그리고 초임계  $\text{CO}_2$ 에 의한 세일 및 사암 시료의 부피팽창 가능성을 알아보기 위하여 암석 시험편의 편평도를 측정하는 시험방법을 응용하여 팽창 변위를 측정하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

(1) 초임계  $\text{CO}_2$ 가 세일의 팽창에 미치는 영향은 증류수 또는 염수 보다 큰 것으로 분석되었다. 본 연구에서 수행한 여러 조건들 중에서 가장 큰 팽창 변형의 발생은 초임계  $\text{CO}_2$ 가 용해된 물에 반응 한 시험편들에서 나타났다으며 이는 물만 존재하는 환경에 반응 시켰던 시험편의 팽창 변형에 비해 약 2배 이상 큰 것이었다. 이러한 결과를 통해 초임계  $\text{CO}_2$ 가 물에 용해되면서 기존의 물이 세일의 팽창에 미치는 영향이 증대된 것으로 판단하였다. 그리고 초임계  $\text{CO}_2$ 가 존재하는 환경하에서 반응한 시험편들의 팽창 변위는 일정한 크기로 나타나지 않고 시험편들에 따라 그 크기의 표준편차가 물 또는 염수에 의한 시험편들의 편차 보다 더 큰 것으로 나타났다. 이는 초임계  $\text{CO}_2$ 에 의한 세일의 팽창이 시험편에 따라 일정한 크기로 나타나지 않고 불 규칙하게 발생한 것으로 추측된다.

(2) 반응 후 시험편들의 균열단힘, 균열생성, 균열손상응력 수준을 최대응력에 대한 백분율로 나타내어 각 반응 조건에 따른 거동양상을 살펴보았다. 세일은 각 구간에서의 응력수준의 증가 및 감소는 반응 환경에 따라 각기 다르지만 공통적으로 물, 염수 그리고 초임계  $\text{CO}_2$ 만 반응시킨 시험편들의 안정한 균열성장 및 불안정한 균열 성장이 발생하는 응력 수준이 비슷한 것으로 나타났다. 그리고 초임계  $\text{CO}_2$ 가 용해된 물에 반응한 세일 시험편들의 균열손상응력 수준의 감소가 가장 컸으며 이는 최대 하중의 60% 수준의 하중이 시험편에 일정시간 이상 가해지면 불안정한 균열의 지속적인 성장으로 인해 파괴될 수 있는 것으로 분석되었다. 세일의 이와 같은 특성은  $\text{CO}_2$ 지중저장 시 덮개암의 안정성에 영향을 미칠 것으로 판단되었다.

사암의 경우 반응 후 시험편들의 초기 균열단힘응력 수준이 반응시키지 않은 시험편과 비교했을 때 약 3%정도 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 이후의 균열개시응력과 균열손상응력 수준은 반응 조건에 따라 약간의 차이는 보이지만 어떠한 경향성을 보이지는 않았다.

(3) 균열전과 단계별 축방향 및 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화시킨 결과 세일 및 사암 모두 물 또는 염수에만 반응시킨 시험편들은 반응시키지 않은 시험편과 변형 거동 양상이 비슷하였다. 그러나 초임계  $\text{CO}_2$ 가 용해된 물에 반응한 세일 및 사암 모두 균열손상응력 수준 이전까지의 변형 비율은 반응시키지 않은 시험편들에 비해 감소하였으며 대부분의 변형이 균열손상응력 수준 이후에 발생한 불안정한 균열의 성장으로 인해 발생한 것으로 분석되었다. 특히 Case WC환경에 반응한 세일 시험편들의 경우 사암에 비하여 상대적으로 연성 특성이 강화되어 급격한 취성파괴가 발생하지 않고 더 많은 체적 팽창이 발생한 후 파괴된 것으로 판단되었다. 이러한 변형비율 변화 양상은 세일에서 더 확연히 나타났으며, 이는 초임계  $\text{CO}_2$ 가 덮개암 역할을 하는 세일의 물성 변화에 더 큰 영향을 미친다고 판단 되었다.

(4) 선형 탄성거동을 하는 구간에 대해 접선탄성계수 및 포아송비를 분석하였다. 세일의 탄성계수는 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경에서 반응 후 모두 감소하는 경향을 보이는 반면, 사암은 초임계 CO<sub>2</sub>와 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에서는 탄성계수가 감소하였지만 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수에 반응한 시험편들은 다시 증가하는 양상을 나타냈다. 그리고 포아송비는 세일과 사암 모두 초임계 CO<sub>2</sub>만 존재하는 환경에 반응한 시험편들에서 감소 현상을 나타냈지만 이외의 환경에서는 경향성을 찾기 힘들었다.

(5) X-선 단층 촬영 및 탄성과 속도 측정 실험을 하여 반응 전과 반응 후의 시험편에 대해 공극률 및 암석 내부 구조 변화를 추정하고자 하였다. X-선 단층 촬영을 통해 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 후 세일 및 사암의 공극률 감소를 확인 하였고 이 후 탄성과 속도 증가 현상을 통해 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 세일 및 사암 공극 내 흡착 물질의 생성을 추측 하였다. 그리고 이와는 반대로 세일 및 사암 시험편들이 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수와 반응 후에는 P파와 S파 속도 모두 감소하는 것을 알 수 있었으며, 이는 광물의 용해에 의한 공극률 및 암석 내부조직 구조의 변화가 발생한 것으로 판단되었다. 따라서 추 후 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수에 반응한 시험편들 또한 X-선 단층 촬영 분석을 실시하여 그 메커니즘을 명확히 파악해야 할 것으로 판단 되었다.

위의 파괴 및 비파괴 실험 결과 반응 조건에 따라 나타내는 세일 및 사암의 물성 변화 양상은 매우 다르며 그 변화 정도가 일정하지 않았다. 하지만 덮개암 역할을 하는 세일이 사암에 비해 반응조건에 따라 손상응력 수준과 변형거동이 좀 더 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었으며 그 정도로 보아 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 세일의 이와 같은 특성은 저류층의 안정성에 영향을 미칠 것으로 판단되었다. CO<sub>2</sub> 저장지층 특성화를 위한 실내실험은 암석 시험편 내 포함된 광물 구성 성분 뿐만 아니라 반응 조건에 따른 광물 용해 및 재결

정 등 많은 변수의 영향으로 인해 연구의 어려움이 있다고 할 수 있다. 따라서 추후 이러한 변수들의 영향을 최소화 시켜서 실제 저장지층 조건을 고려한 온도 및 압력 조건에서의 암석 반응 실험과 CO<sub>2</sub>저장 실증부지의 암석시료를 이용한 물성변화 규명에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- 고민정, 강현민, 왕수균, 이민희, 2011, 이산화탄소 지중저장조건에서 초임  
계이산화탄소에 의한 감람석과 녹니석의 풍화 반응 연구, 대한지  
질학회지, 제47권, 제6호, pp. 635-645.
- 김구영, 김태희, 김정찬, 한원식, 2009, 이산화탄소 지중주입에 의한 압력변  
화 수치모의, 대한지질학회지, 제45권, 제5호, pp. 435-448.
- 김정찬, 김태희, 2009, 이산화탄소 지질학적 처분 연구현황 및 미래 연구방  
향, 대한지질학회지, 제45권, 제5호, pp. 427-433.
- 김준모, 2009, 이산화탄소 저장 기술의 현황 및 전망, 한국공업화학학회지  
(공업화학 전망), 제12권, 제2호, pp. 31-41.
- 김형목, 박의섭, 신중호, 박용찬, 2008, 온실가스( $\text{CO}_2$ ) 지중저장과 암반공학  
적 기술요소, 터널과 지하공간, 제18권, 제3호, pp. 175-184.
- 민기복, 2010, 이산화탄소 지중저장과 암반공학, U-Space (한국암반공학회  
웹진), 제8권, pp. 21-28.
- 오준호, 김구영, 김태희, 김정찬, 2010, 이산화탄소 지중저장 평가를 위한  
실내실험 연구동향, 자원환경지질, 제43권, 제3호, pp. 291-304.
- 이근상, 성원모, 2012, 저류암과 유체의 물성, 구미서관.
- 장보안, 지훈, 장현식, 2010, 황등화강암을 이용한 암석의 손상기준 결정방  
법 연구, 대한지질공학회지, 제20권, 제1호, pp. 89-100.
- 장수호, 이정인, 2005, 응력수준에 따른 암석의 손상기준 결정에 관한 실험  
적 연구, 대한화약발파공학회, 제23권, 제4호, pp. 31-44.



- 최원우, 강현민, 김재정, 이지영, 이민희, 2009, 이산화탄소의 지중저장 대  
염수층에서 과임계이산화탄소에 의한 장석의 지화학적 변화 규명,  
자원환경지질학회, 제42권, 제5호, pp. 403-412.
- 추창오, 2001, 일라이트의 광물학적 특성과 그 응용, 한국광물학회지 (광물  
과 산업), 제14권, 제2호, pp. 29-37.
- 허철, 강성길, 2008, 이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: 1.  
수치계산을 통한 열역학 상태방정식의 비교 분석, 한국해양환경공  
학회지, 제11권, 제4호, pp. 181-190.
- 현창욱, 박형동, 2005, X-ray CT를 이용한 암석 내부 특성 연구, 대한지질공  
학회 학술발표회 논문집, pp. 7-11.
- Alemu, BinYam, L., Aagaard, P., Munz, I. A., Skurtveit, E., 2011, Caprock  
interaction with CO<sub>2</sub>: A laboratory study of reactivity of shale with  
supercritical CO<sub>2</sub> and brine, Applied Geochemistry, Vol. 26, pp. 1975-1989.
- Alkan, H., Cinar, Y., Ulker, E.B., 2010, Impact of capillary pressure, salinity and in  
situ conditions on CO<sub>2</sub> injection into saline aquifers, Transport Porous  
Media, Vol. 84, pp. 799-819.
- Altundas, Y. B., Ramakrishnan, T. S., Chugunov, N., Loubens, R. D., 2011,  
Retardation of CO<sub>2</sub> caused by capillary pressure hysteresis; A new CO<sub>2</sub>  
trapping mechanism, SPE (139641) Journal, pp. 784-794.
- Bachu, S., 2003, Screening and ranking sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub>  
in geological media in response to climate change, Environmental Geology,  
Vol. 44, pp. 277-289.

- Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., Mathiassen, O. M., 2007, CO<sub>2</sub> storage capacity estimation: Methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 1, pp. 430-443.
- Burton, M., Kumar, N., Bryant, S. L., 2009, CO<sub>2</sub> injectivity into brine aquifers: Why relative permeability matters as much as absolute permeability. *Energy Procedia*, Vol. 1, pp. 3091-3098.
- Carroll, S. A., McNab, W. W., Torres, S. C., 2011, Experimental study of Cement-Sandstone/Shale-Brine-CO<sub>2</sub> Interactions, *Geochemical transactions*, Vol. 12, No. 9, pp. 1-19
- Guen, Y. L., Hellmann, R., Collombet, M., Gratier, J. P., 2007, Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high PCO<sub>2</sub> fluids, *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, Vol. 112, B05421.
- Hawladar, B.C., Lee, Y.N., Lo, K. Y., 2003, Three-dimensional stress effects on time-dependent swelling behaviour of shaly rocks, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 40, pp. 501-511.
- IPCC, 2005, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, New York.
- Ivanov, A. N., Kozlova, S. N., Pechenov, A. V., 2000, Permeability measurement, *Measurement Techniques*, Vol. 43, No. 12, UDC 543.08: 539.217.5.
- Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., Akin, S., 2007, CO<sub>2</sub> injection into saline carbonate aquifer formations I: Laboratory investigation, *Transport in Porous Media*, Vol. 72, No. 1, pp. 1-24.
- Jikich, S. A., Mclendon, R., Seshadri, K., Irdi, G., Smith, D. H., 2009, Carbon dioxide transport and sorption behavior in confined coal cores for carbon sequestration, *Reservoir Evaluation & Engineering*, Vol. 12, No. 1, pp. 124-136.

- Karacan, C. O., 2007, Swelling-induced volumetric strains internal to a stressed coal associated with CO<sub>2</sub> sorption, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 72, pp. 209–220.
- Ketzer, J. M., Iglesias, R., Einloft, S., Dullius, J., Ligabue, R., Lima, V. D., 2009, Water-Rock-CO<sub>2</sub> interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), Southern Brazil, *Applied Geochemistry*, Vol. 24, No. 5, pp. 760-767.
- Medina, C. R., Barnes, D. A., Rupp J. A., 2008, Depth relationships in porosity and permeability in the Mount Simon Sandstone (Basal Sand) of the midwest region: Application for carbon sequestration, *Proceedings of annual meeting of the American Association of Petroleum Geologists and the Society of Petroleum Engineers*, Pittsburgh, Pennsylvania.
- Nadja, M., 2010, Supercritical CO<sub>2</sub>-brine relative permeability experiments in reservoir rocks-literature review and recommendations, *Transport in Porous Media*, Vol. 87, No. 2 pp. 367-383.
- Oikawa, Y., Takehara, T., Tosha, T., 2008, Effect of CO<sub>2</sub> Injection on mechanical properties of Berea sandstone, *Proceedings of the 42<sup>nd</sup> U.S. Rock Mechanics Symposium*, San Francisco, 08-068.
- Okamoto, I., Li, X., Ohsumi, T., 2005, Effect of supercritical CO<sub>2</sub> as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage, *Energy*, Vol. 30, pp. 2344-2351.
- Pincus, H. J., 2000, Closed-form/least-squares failure envelopes for rock strength, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Vol. 37, No. 5, pp. 763-785.

- Plug, W. J., Bruning, J., 2007, Capillary pressure for the sand-CO<sub>2</sub>-water system under various pressure conditions; Application to CO<sub>2</sub> sequestration, *Advances in Water Resources*, Vol. 30, pp. 2239-2353.
- Ranjith, P. G., Fourar, M., Pong, S. F., Chian, W., Haque, A., 2004, Characterization of fractured rocks under uniaxial loading states. *International Journal of Rock Mechanics Science*, Vol. 41, No. 3, pp. 43-48
- Rimmele, G., Barlet-Gouedard, V., Renard, F., 2009, Evolution of the petrophysical and mineralogical properties of two reservoir rocks under thermodynamic conditions relevant for CO<sub>2</sub> geological storage at 3 km depth, *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 65, No. 4, pp. 565-580.
- Shukla, R., Ranjith P. G., Haque, A., Xavier, C., 2010, A review of studies on CO<sub>2</sub> sequestration and caprock integrity, *Fuel* Vol. 89, No. 10, pp. 2651-2664.
- Shukla, R., Ranjith, P. G., Choi, S. K., Haque, A., Yellishetty. M., Hong, L., 2012, Mechanical behaviour of reservoir rock under brine saturation, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, DOI10. 1007.
- Shao, H., Ray, J. R., Jun, Y. S., 2011a, Effects of organic ligands on supercritical CO<sub>2</sub>-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation, *Chemical Geology*, Vol. 290, pp. 121-132.
- Shao, Hongbo., Ray, J. R., Jun, Y. S., 2011b, Effects of salinity and the extent of water on supercritical CO<sub>2</sub>-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation, *Environmental Science and Technology*, Vol. 45, pp. 1737-1743.
- Suto, Y., Liu, L., Yamasaki, N., Hashida, T., 2007, Initial behavior of granite in response to injection of CO<sub>2</sub>-saturated fluid, *Applied Geochemistry*, Vol. 22, Issue 1, pp. 202-218.
- Viete, D. R., Ranjith, P. G., 2006, The effect of CO<sub>2</sub> on the geomechanical and

permeability behavior of brown coal: Implications for coal seam CO<sub>2</sub> sequestration, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 66, pp. 204-216.

Wilson, E. J., Gerard, D., 2007, Carbon capture and sequestration: integrating technology, monitoring and regulation: Part1 Technical overview, pp. 130~135.

Wong, R. C. K., 1998, Swelling and softening behavior of La Biche shale, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 35, pp. 206-221.

Xuejun, Z., Zhengwen, Z., Hong, L., Alyssa, B., 2009, Laboratory testing on geomechanical properties of carbonate rocks for CO<sub>2</sub> sequestration, *Proceedings of the 43rd US Rock Mechanics Symposium and 4th US-Canada Rock Mechanics Symposium*, Asheville, 09-011.

Xuejun, Z., Zhengwen, Z., Hong, L., 2010, Laboratory testing on Pierre Shale for CO<sub>2</sub> sequestration under clayey caprock, *Proceedings of the 44th US Rock Mechanics Symposium*, Salt Lake City, 10-107.

## Appendix A. Equation of State Prediction of Carbon Dioxide Properties (E-On UK & DECC)

Table A.1 CO<sub>2</sub> Density calculated by Peng Robinson EoS ( $kg / m^3$ )

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	2.13	1033.23	1039.74	1045.94	1051.86	1057.52	1059.72	1062.95	1073.18	1095.80
0	1.97	77.88	900.04	913.17	925.04	935.90	940.01	945.93	964.00	1000.95
10	1.90	71.85	109.66	817.39	837.78	855.16	861.48	870.42	886.41	945.73
20	1.83	67.04	99.14	143.12	706.08	744.71	756.86	772.92	814.90	883.89
30	1.77	63.06	91.37	126.69	175.43	269.79	551.08	617.82	709.99	814.08
31	1.77	62.70	90.69	125.39	172.54	256.52	470.36	593.02	697.49	806.61
32	1.76	62.34	90.03	124.14	169.84	246.44	316.46	563.51	684.50	799.04
33	1.76	61.99	89.38	122.93	167.31	238.23	291.96	526.03	670.96	791.37
35	1.74	61.30	88.13	120.63	162.65	225.23	264.77	400.25	642.07	775.75
40	1.72	59.67	85.22	115.45	152.87	202.94	209.37	283.27	516.57	731.96
50	1.66	56.74	81.16	106.93	138.26	176.10	193.75	223.87	372.20	643.58
60	1.61	54.15	75.86	100.10	127.48	158.90	172.85	195.55	290.57	554.32
80	1.52	49.78	68.90	89.56	111.98	136.39	146.76	163.03	223.84	406.91
100	1.44	46.20	63.40	81.62	100.95	121.44	129.97	143.15	190.31	325.11
120	1.36	43.18	58.90	75.32	92.48	110.39	117.76	129.04	168.54	276.96

Table A.2 CO<sub>2</sub> Heat capacity by Peng Robinson EoS ( $kJ / kgK$ )

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	0.80	2.17	2.14	2.10	2.07	2.04	2.03	2.02	1.97	1.88
0	0.82	1.22	2.79	2.65	2.55	2.46	2.43	2.39	2.27	2.07
10	0.83	1.15	1.50	3.42	3.11	2.90	2.83	2.77	2.52	2.21
20	0.84	1.11	1.33	1.85	5.12	4.01	3.76	3.48	2.93	2.38
30	0.85	1.08	1.24	1.52	2.18	6.54	12.94	6.46	3.75	2.61
31	0.85	1.08	1.23	1.50	2.10	5.07	55.01	7.48	3.88	2.63
32	0.85	1.07	1.22	1.48	2.03	4.27	12.09	9.11	4.02	2.66
33	0.86	1.07	1.22	1.46	1.97	3.75	7.33	12.14	4.17	2.69
35	0.86	1.07	1.21	1.43	1.87	3.11	4.65	20.26	4.54	2.74
40	0.86	1.06	1.18	1.37	1.69	2.36	2.88	4.57	5.8	3.9
50	0.87	1.04	1.14	1.28	1.48	1.80	1.98	2.55	4.85	5.18
60	0.88	1.04	1.12	1.22	1.36	1.56	1.66	1.84	2.80	3.29
80	0.90	1.03	1.09	1.16	1.24	1.35	1.39	1.47	1.80	2.61
100	0.92	1.02	1.07	1.12	1.18	1.25	1.28	1.32	1.50	1.99
120	0.94	1.03	1.06	1.10	1.15	1.20	1.22	1.25	1.36	1.67

Liquid

Vapour

Supercritical

Table A.3 CO<sub>2</sub> Enthalpy calculated by Peng Robinson EoS ( *kJ / kg* )

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	-38.0	-350.6	-351.0	-351.4	-351.7	-352.0	-352.0	-352.2	-352.5	-352.8
0	-21.8	-60.8	-303.1	-304.8	-306.2	-307.5	-308.0	-308.6	-310.4	-313.4
10	-13.5	-48.9	-66.5	-275.0	-278.3	-280.9	-281.8	-283.1	-284.5	-292.0
20	-5.2	-37.7	-52.4	-71.5	-240.0	-247.5	-249.7	-252.5	-259.4	-269.0
30	3.3	-26.7	-39.6	-54.9	-74.8	-109.6	-192.0	-207.6	-226.6	-244.1
31	4.2	-25.7	-38.4	-53.4	-72.6	-103.9	-170.0	-200.6	-222.8	-241.5
32	5.0	-24.6	-37.2	-51.9	-70.6	-99.3	-123.1	-192.4	-218.8	-238.9
33	5.9	-23.5	-35.9	-50.5	-68.6	-95.3	-113.9	-182.0	-214.7	-236.2
35	7.6	-21.4	-33.5	-47.6	-64.7	-88.5	-102.5	-145.5	-206.0	-230.8
40	11.9	-16.1	-27.6	-40.6	-55.9	-75.1	-89.7	-102.0	-185.1	-214.7
50	20.5	-5.6	-11.9	-27.4	-40.1	-54.8	-61.9	-72.2	-119.7	-160.3
60	29.3	4.8	-4.7	-14.9	-26.0	-38.1	-43.3	-51.6	-83.6	-153.7
80	47.1	25.4	17.3	8.8	0.0	-9.4	-13.2	-19.2	-40.1	-93.5
100	65.3	45.9	38.8	31.6	24.1	16.4	13.3	8.6	-7.6	-48.2
120	83.9	66.4	60.2	53.8	47.4	40.8	38.2	34.2	20.9	-11.9

Liquid

Vapour

Supercritical



Table A.4 CO<sub>2</sub> Entropy calculated by Peng Robinson EoS (*kJ / kg* )

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	-0.139	-1.905	-1.910	-1.915	-1.920	-1.925	-1.927	-1.929	-1.938	-1.957
0	-0.077	-0.819	-1.728	-1.738	-1.747	-1.756	-1.759	-1.764	-1.778	-1.808
10	-0.047	-0.776	-0.878	-1.631	-1.647	-1.660	-1.665	-1.672	-1.692	-1.731
20	-0.018	-0.737	-0.829	-0.923	-1.514	-1.544	-1.554	-1.560	-1.598	-1.651
30	0.010	-0.700	-0.786	-0.867	-0.955	-1.086	-1.361	-1.416	-1.488	-1.568
31	0.013	-0.697	-0.782	-0.862	-0.948	-1.067	-1.289	-1.393	-1.476	-1.559
32	0.016	-0.693	-0.778	-0.857	-0.941	-1.052	-1.135	-1.366	-1.463	-1.550
33	0.019	-0.690	-0.774	-0.853	-0.935	-1.039	-1.104	-1.332	-1.449	-1.542
35	0.024	-0.683	-0.766	-0.843	-0.922	-1.016	-1.067	-1.213	-1.421	-1.524
40	0.038	-0.666	-0.747	-0.821	-0.894	-0.973	-1.011	-1.176	-1.318	-1.479
50	0.065	-0.633	-0.710	-0.779	-0.844	-0.909	-0.958	-0.979	-1.148	-1.383
60	0.092	-0.601	-0.676	-0.741	-0.801	-0.859	-0.882	-0.916	-1.037	-1.284
80	0.144	-0.541	-0.612	-0.672	-0.725	-0.775	-0.794	-0.821	-0.910	-1.108
100	0.194	-0.484	-0.553	-0.609	-0.659	-0.704	-0.721	-0.745	-0.821	-0.983
120	0.242	-0.431	-0.497	-0.551	-0.598	-0.640	-0.656	-0.678	-0.746	-0.888

Liquid

Vapour

Supercritical

Table A.5 CO<sub>2</sub> Compressibility calculated by Peng Robinson EoS ( *N / A* )

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	0.991	0.061	0.080	0.100	0.119	0.138	0.146	0.157	0.195	0.286
0	0.993	0.746	0.086	0.106	0.126	0.145	0.153	0.164	0.201	0.290
10	0.994	0.781	0.682	0.114	0.134	0.153	0.161	0.172	0.209	0.297
20	0.994	0.808	0.729	0.631	0.153	0.170	0.177	0.187	0.222	0.306
30	0.995	0.831	0.764	0.689	0.597	0.453	0.234	0.226	0.246	0.322
31	0.995	0.833	0.768	0.694	0.605	0.475	0.274	0.235	0.250	0.324
32	0.995	0.835	0.771	0.699	0.613	0.493	0.406	0.246	0.253	0.326
33	0.995	0.837	0.774	0.703	0.620	0.508	0.438	0.263	0.258	0.328
35	0.995	0.841	0.780	0.712	0.634	0.534	0.480	0.343	0.268	0.332
40	0.995	0.850	0.783	0.732	0.663	0.583	0.495	0.379	0.275	0.335
50	0.996	0.866	0.817	0.766	0.711	0.651	0.626	0.585	0.440	0.380
60	0.996	0.880	0.838	0.794	0.748	0.700	0.680	0.650	0.547	0.430
80	0.997	0.903	0.870	0.837	0.803	0.769	0.756	0.735	0.670	0.553
100	0.997	0.921	0.895	0.869	0.843	0.818	0.808	0.793	0.745	0.654
120	0.998	0.935	0.914	0.894	0.873	0.854	0.846	0.835	0.799	0.729

Liquid

Vapour

Supercritical

Table A.6 CO<sub>2</sub> Viscosity calculated by Peng Robinson EoS ( *cP* )

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	0.0133	0.1177	0.1201	0.1225	0.1249	0.1273	0.1282	0.1296	0.1342	0.1454
0	0.0143	0.0154	0.0830	0.0857	0.0881	0.0905	0.0915	0.0929	0.0973	0.1077
10	0.0148	0.0158	0.0165	0.0698	0.0728	0.0756	0.0766	0.0771	0.0828	0.0933
20	0.0153	0.0162	0.0168	0.0179	0.0564	0.0608	0.0623	0.0643	0.0699	0.0810
30	0.0158	0.0166	0.0171	0.0179	0.0193	0.0230	0.0419	0.0479	0.0573	0.0703
31	0.0158	0.0166	0.0172	0.0179	0.0193	0.0225	0.0354	0.0457	0.0560	0.0693
32	0.0159	0.0167	0.0172	0.0180	0.0192	0.0221	0.0255	0.0431	0.0547	0.0683
33	0.0159	0.0167	0.0172	0.0180	0.0192	0.0218	0.0242	0.0399	0.0533	0.0673
35	0.0160	0.0168	0.0173	0.0180	0.0192	0.0214	0.0230	0.0306	0.0505	0.0654
40	0.0163	0.0170	0.0175	0.0181	0.0191	0.0207	0.0213	0.0241	0.0310	0.0406
50	0.0167	0.0174	0.0179	0.0184	0.0192	0.0203	0.0209	0.0226	0.0296	0.0317
60	0.0172	0.0179	0.0183	0.0187	0.0194	0.0203	0.0207	0.0214	0.0255	0.0436
80	0.0181	0.0188	0.0191	0.0195	0.0199	0.0206	0.0208	0.0213	0.0234	0.0332
100	0.0191	0.0196	0.0199	0.0202	0.0206	0.0211	0.0213	0.0217	0.0231	0.0291
120	0.0200	0.0205	0.0207	0.0210	0.0213	0.0217	0.0219	0.0222	0.0233	0.0276

Table A.7 CO<sub>2</sub> Speed of Sound Calculated by Peng Robinson EoS (*m / s*)

Temperature (°C)	Pressure(bar)									
	1.01	30	40	50	60	70	74	80	100	150
-20	249.2	592.7	602.1	611.2	620.1	628.8	632.2	637.2	653.6	692.1
0	258.1	223.4	471.7	484.8	497.0	508.6	513.0	519.6	540.2	585.9
10	262.4	232.2	220.0	414.9	431.5	446.4	452.0	460.0	484.5	536.1
20	266.6	240.1	230.3	220.0	352.1	376.8	385.1	395.4	421.1	488.1
30	270.7	247.3	239.1	231.0	223.6	220.7	287.3	317.5	368.7	442.0
31	271.1	248.0	240.0	232.0	224.8	221.2	259.3	307.0	362.4	437.5
32	271.5	248.7	240.8	233.0	225.9	222.1	226.7	295.2	356.1	433.1
33	271.9	249.4	241.6	234.0	227.1	223.0	225.3	281.3	349.7	428.6
35	272.7	250.7	243.2	235.9	229.3	225.1	225.7	245.0	336.6	419.8
40	274.7	254.0	247.0	240.4	234.5	230.3	229.8	231.9	302.6	398.2
50	278.7	260.2	255.1	248.7	243.8	240.1	237.2	238.4	251.1	318.2
60	282.6	266.1	260.9	256.2	252.1	248.9	248.1	247.3	252.4	325.6
80	290.2	277.0	273.0	269.5	266.5	264.3	263.6	262.9	263.7	294.9
100	297.6	287.0	284.0	281.3	279.1	277.5	277.0	276.5	276.7	293.2
120	304.8	296.3	294.0	292.0	290.4	289.3	289.0	288.6	288.9	299.9

Vapour

Supercritical

## Appendix B. Swelling Displacement of shale in different reaction conditions

Table B.1 Swelling displacement of shale reacted with pure water, brine and supercritical CO<sub>2</sub>

Specimen	Displacement at the Measurement Point																	<i>S.D.</i>
ID	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$	$\Delta h_3$	$\Delta h_4$	$\Delta h_5$	$\Delta h_6$	$\Delta h_7$	$\Delta h_8$	$\Delta h_9$	$\Delta h_{10}$	$\Delta h_{11}$	$\Delta h_{12}$	$\Delta h_{13}$	$\Delta h_{14}$	$\Delta h_{15}$	$\Delta h_{16}$	$\Delta h_{avg}$	
Sh-W-1	0.048	0.044	0.045	0.043	0.039	0.039	0.054	0.044	0.045	0.045	0.045	0.042	0.042	0.042	0.047	0.045	0.044	0.0035
Sh-W-2	0.051	0.048	0.048	0.045	0.045	0.046	0.047	0.045	0.047	0.052	0.049	0.042	0.038	0.039	0.046	0.043	0.046	0.0038
Sh-W-3	0.044	0.05	0.051	0.047	0.047	0.05	0.05	0.049	0.052	0.046	0.049	0.045	0.047	0.05	0.052	0.047	0.048	0.0024
Sh-B-1	0.026	0.04	0.04	0.04	0.041	0.035	0.031	0.035	0.03	0.045	0.042	0.041	0.05	0.037	0.034	0.035	0.038	0.0059
Sh-B-2	0.03	0.035	0.042	0.033	0.036	0.039	0.037	0.04	0.037	0.035	0.038	0.036	0.036	0.038	0.037	0.038	0.037	0.0028
Sh-B-3	0.032	0.033	0.032	0.037	0.04	0.041	0.035	0.03	0.028	0.034	0.035	0.036	0.037	0.039	0.034	0.036	0.035	0.0035
Sh-C-12	0.071	0.08	0.047	0.074	0.089	0.084	0.072	0.076	0.071	0.062	0.06	0.081	0.091	0.084	0.061	0.087	0.074	0.0122
Sh-C-13	0.069	0.066	0.054	0.061	0.086	0.067	0.066	0.067	0.07	0.074	0.07	0.076	0.082	0.081	0.06	0.071	0.070	0.0084
Sh-C-14	0.074	0.076	0.078	0.081	0.076	0.083	0.089	0.094	0.086	0.08	0.072	0.097	0.065	0.087	0.082	0.081	0.081	0.0082
Sh-C-15	0.055	0.061	0.064	0.062	0.053	0.038	0.026	0.043	0.068	0.059	0.061	0.039	0.032	0.043	0.045	0.052	0.050	0.0124
Sh-C-16	0.101	0.096	0.1	0.098	0.086	0.067	0.1	0.102	0.076	0.069	0.053	0.077	0.075	0.073	0.062	0.078	0.082	0.0157
Sh-C-17	0.052	0.061	0.064	0.047	0.062	0.056	0.062	0.051	0.055	0.06	0.044	0.056	0.054	0.058	0.057	0.056	0.056	0.0055

Table B.2 Swelling displacement of shale reacted with water-supercritical CO<sub>2</sub> and brine-supercritical CO<sub>2</sub>

Specimen	Displacement at the Measurement Point																	
ID	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$	$\Delta h_3$	$\Delta h_4$	$\Delta h_5$	$\Delta h_6$	$\Delta h_7$	$\Delta h_8$	$\Delta h_9$	$\Delta h_{10}$	$\Delta h_{11}$	$\Delta h_{12}$	$\Delta h_{13}$	$\Delta h_{14}$	$\Delta h_{15}$	$\Delta h_{16}$	$\Delta h_{avg}$	<i>S.D.</i>
Sh-WC-1	0.107	0.122	0.132	0.129	0.13	0.112	0.114	0.108	0.116	0.116	0.127	0.122	0.125	0.12	0.117	0.111	0.119	0.0079
Sh-WC-2	0.108	0.108	0.115	0.12	0.118	0.117	0.102	0.099	0.1	0.119	0.118	0.122	0.123	0.118	0.103	0.096	0.112	0.0092
Sh-WC-3	0.092	0.092	0.099	0.097	0.105	0.106	0.105	0.096	0.098	0.096	0.096	0.099	0.103	0.105	0.107	0.107	0.101	0.0054
Sh-WC-4	0.113	0.137	0.125	0.108	0.103	0.099	0.103	0.116	0.127	0.13	0.127	0.114	0.1	0.107	0.101	0.126	0.115	0.0124
Sh-WC-5	0.087	0.08	0.077	0.061	0.07	0.079	0.089	0.094	0.087	0.082	0.073	0.073	0.076	0.084	0.07	0.086	0.079	0.0086
Sh-WC-6	0.068	0.076	0.076	0.074	0.064	0.067	0.071	0.067	0.076	0.077	0.079	0.073	0.07	0.066	0.07	0.072	0.072	0.0045
Sh-BC-1	0.044	0.05	0.053	0.052	0.052	0.045	0.046	0.038	0.04	0.048	0.054	0.05	0.05	0.056	0.052	0.045	0.048	0.0051
Sh-BC-2	0.05	0.043	0.049	0.051	0.053	0.053	0.049	0.044	0.047	0.049	0.051	0.05	0.054	0.05	0.051	0.047	0.049	0.0030
Sh-BC-3	0.044	0.043	0.039	0.032	0.039	0.037	0.041	0.051	0.043	0.044	0.04	0.041	0.04	0.038	0.048	0.043	0.041	0.0044
Sh-BC-4	0.022	0.027	0.015	0.025	0.025	0.027	0.014	0	0	0.008	0.022	0.026	0.027	0.027	0.023	0.011	0.019	0.0095
Sh-BC-5	0.021	0.041	0.053	0.056	0.057	0.051	0.059	0.048	0.039	0.05	0.061	0.066	0.059	0.058	0.06	0.056	0.052	0.0109
Sh-BC-6	0.053	0.046	0.029	0.03	0.03	0.02	0.027	0.03	0.035	0.031	0.034	0.03	0.03	0.029	0.025	0.038	0.032	0.0079

# **Abstract**

## **Changes in swelling and mechanical properties of shale and sandstone after reacted with supercritical CO<sub>2</sub>**

Chae-Soon Choi

Department of energy systems engineering

The Graduate School

Seoul National University

CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline formations is a geologic CO<sub>2</sub> sequestration field of the CO<sub>2</sub> capture and storage technology. Also, this is a prominent option among geologic CO<sub>2</sub> sequestration field. But there is a risk because the dissolution of rocks and secondary mineral formation induced by CO<sub>2</sub> injection could potentially change the rock properties like porosity and strength. Recent studies have shown that these changes are observed after the short time and affected by many variables as the salinity, temperature and pressure. Therefore, experimental studies are an essential part for better prediction of the stability of the saline formation for short and long term CO<sub>2</sub> sequestration. However most research is focused on numerical modeling, there are currently little experimental data for characterization of geological storage of CO<sub>2</sub>. In this study, the method is devised to implement a CO<sub>2</sub> injection environment in laboratory scale and investigated the effects of CO<sub>2</sub> on rock specimen properties. The specimens of shale and sandstone normally constituting the cap rock and reservoir rock, respectively, were kept in a laboratory reactor chamber with supercritical CO<sub>2</sub> (after scCO<sub>2</sub>) for 2weeks. The chamber temperature was set varying from 80°C to 100°C at a constant pressure of 10 MPa. From this stage, the chemical reaction between rock surface and supercritical CO<sub>2</sub> was induced. This interaction is a major process in saline formation because the water or brine dissolved CO<sub>2</sub> are ascending due to the buoyancy. Therefore, in all three cases likes

scCO<sub>2</sub>-rock (after Case C), Water-scCO<sub>2</sub>-rock (after Case WC) and Brine (1M)-scCO<sub>2</sub>-rock (after Case BC) have been so considered that we tried to analyze the effect on the presence and concentration of the salt. In addition, we carried out the reaction pure water and brine with rock (after Case W and Case B respectively) under the identical temperature and pressure conditions so as to investigate the effect of scCO<sub>2</sub> specifically. Change in mechanical properties of the rock samples was observed by uniaxial compression tests. The evaluation of failure and deformation characteristics of the rock was conducted by using stress-strain data. The main scope of the evaluation is to investigate the failure-related stress thresholds under uniaxial compression. Threshold include crack closure stress ( $\sigma_{cc}$ ), crack initiation stress ( $\sigma_{ci}$ ), crack damage stress ( $\sigma_{cd}$ ). Above this, nondestructive test was performed on the rock specimens to investigate the changes in the porosity and internal rock structure due to dissolution by the elastic wave velocity measurement and x-ray tomography. Especially, according to the reaction conditions, swelling of shale among them was one of the main concerns.

Results of the destructive and nondestructive test indicate that each of the property changes of the shale and sandstone are different depending on the reaction conditions, and degree of the changes is irregular. But the shale is more sensitive to reaction condition than sandstone according to the reaction conditions. Especially, H<sub>2</sub>O-scCO<sub>2</sub> solution has the greatest effect to the deformation and failure behavior of the shale. Such characteristics of shale constituting the cap rock in the reservoir are likely to affect the stability of a geological CO<sub>2</sub> storage environment. The laboratory scale investigation associated with CO<sub>2</sub> sequestration has difficulties because there are many variables such as temperature, pressure, and dissolution or precipitation of mineral depending on the composition of rock specimen. So minimize the impact of variables, we need a more investigation by conducting the reaction experiment between rock and scCO<sub>2</sub> in current reservoir temperature and pressure. With additional studies, the results in this study provide fundamental information of stability change of CO<sub>2</sub> storage site due to physical and chemical reaction between the rock and scCO<sub>2</sub>.



Keywords: Carbon capture and storage (CCS), Laboratory investigation,  
Supercritical CO<sub>2</sub>, Rock property, Swelling

Student Number: 2010-23348



## 감사의 글

제가 암반공학연구실에 입학하여 이 논문을 완성하기까지 많은 어려움이 있었지만 그때마다 큰 도움과 격려를 해주신 모든 분들께 감사의 마음을 전하려 합니다.

우선 연구실에 입학할 수 있는 큰 기회를 주셨던 지도교수님이신 송재준 교수님께 가장 큰 감사의 말씀을 드립니다. 연구실에서 전례가 없는 연구분야를 공부한다고 했을 때 아낌없는 지원과 연구진행방향을 잡을 수 있게 지도해주셔서 무사히 졸업할 수 있었습니다. 그리고 바쁘신 와중에도 부족한 논문을 수정해주시고 지적과 조언을 해주신 전석원 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 또한 이산화탄소 지중저장 과제를 수행하면서 관련교육과 회의에 참석했을 때 많은 조언과 격려를 해주신 민기복 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

2년간 연구실 생활을 하면서 정말 많은 선후배님들의 도움이 있었기에 지금의 결실을 맺을 수 있었습니다. 실험을 하면서 부족한 저에게 조언과 정말 많은 도움을 주신 실험조교 역할을 하셨던 병규형과 성훈이형 그리고 지금 실험조교 직책을 수행하고 있는 승범이에게 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 논문 방향을 항상 같이 고민해주고 힘들어할 때 옆에서 힘이 되어준 선배이자 동갑내기 친구인 기환이와 재원이에게도 고맙단 말을 전합니다. 또한 매주 주례회의와 출장기간 동안 격려와 조언을 해주신 정규형, 정훈이형, 종우형에게 감사의 말씀을 드립니다.

전반적인 암반공학 분야에 대한 조언과 함께 연구실 생활에 있어서 저의 부족한 부분을 채워주신 현우형, 상혁이형, 재웅이형, 태현이형, 난형 그리고 지금은 졸업하셨지만 잠시 동안이라도 같은 방을 쓰면서 도움을 주신 태영이형에게도 정말 감사드립니다. 또한 논문을 준비하면서 힘들 때 서로 다독여주며 힘이 되어준 동기인 수득이와 한나 그리고 실험실에 내려갈 일이 있을 때 항상 신경써주고 걱정해주면서 커피한잔 하자고 말해주던 용기와 호영이에게도 감사의 말을 전합니다. 한창 논문준비 때문

에 정신없을 보나와 대희형 그리고 선배들의 기대를 한몸에 받고 있는 가현이와 찬이에게도 고맙단 말과 함께 연구실 생활과 연구에 있어 건승하기를 기원합니다. 마지막으로 에너지자원연구소 행정실에 계신 정현이누나와 세라에게도 많은 도움과 함께 친절하게 해주셔서 감사하다는 말씀 전하고 싶습니다.

자주 찾아 뵙지는 못하지만 철없는 아들 믿어주시고 뒷바라지와 함께 항상 걱정해주시고 힘이 되어주시는 부모님, 미국에서 홀로 외롭지만 잘 이겨내고 있는 멋진 누나에게 깊이 감사하며 내가 지치고 짜증낼 때 항상 내 옆에서 뒷바라지 해주면서 힘이 되어주고 웃음을 준 세라에게 많이 사랑한다는 말 전하고 싶습니다.